

**Ultra-hoch gefüllte und orientierte CNT -
und 3D-vernetzte Aerographit
Epoxidkomposite:
Synthese, Herstellung und Eigenschaften**

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Matthias Mecklenburg

aus
Buxtehude

2017

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr.-Ing. NOBERT HUBER
(Technische Universität Hamburg)

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. KARL SCHULTE
(Technische Universität Hamburg)
Prof. Dr. rer. nat. GEROLD SCHNEIDER
(Technische Universität Hamburg)
Prof. Dr. rer. nat. RAINER ADELUNG
(Christian Albrechts Universität zu Kiel)

Tag der mündlichen Prüfung:

16. März 2017

Diese Dissertationsschrift ist im Original als Buchdruck erhältlich. Änderungen der hier vorliegenden PDF-Fassung gegenüber dem Buchdruck betreffen: Impressum, Danksagung, Lebenslauf, Chronologie, Namensnennungen, sowie Seitenlayout.

Die Veröffentlichung dieser PDF-Fassung basiert auf der gegenseitigen Erlaubnisvereinbarung zwischen dem TuTech Verlag und der Bibliothek der Technischen Universität Hamburg TUHH. Rechtliche Fragen zur kommerziellen Nutzung von Inhalten dieser PDF sind mit dem TuTech Verlag zu klären.

Diese PDF-Fassung wird unter folgendem Lizenzmodell veröffentlicht: Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International; vgl.: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.



Erstveröffentlichung des Buchdruckes:

1. Auflage Juni 2017, ISBN 978-3-946094-17-3

TUTECH INNOVATION GmbH

Harburger Schloßstraße 6-12

21079 Hamburg

Telefon +49 40 76629-0

Fax: +49 40 76629-6559

E-Mail: verlag@tutech.de

www.tutechverlag.de

Danksagung

Die Danksagung ist nicht in dieser PDF-Fassung zur Onlineveröffentlichung enthalten.



statt Zitat

Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt die Herstellung und Charakterisierung von Polymeranokompositen (PNCs). Es werden zwei graphitische Füllstoffe in Epoxidmatrix untersucht: Kohlenstoffnanotubes (CNTs) und "Aerographit" (AG). Die PNCs dieser Arbeit unterscheiden sich hinsichtlich Füllstoffgehalt und Morphologie wie folgt:

- CNT-basierte PNCs (CNT-PNCs): PNCs mit unidirektionaler Ausrichtung (APNCs, anisotrop) und willkürlicher Ausrichtung (RPNCs, isotrop) von CNTs. Es wird der Bereich von $\Phi \approx 10\text{-}68$ wt.% Gewichtsanteil untersucht.
- AG-basierter PNCs (AG-PNCs): PNCs mit 3D-vernetzten Graphitnetzwerken in Epoxidmatrix. Die inneren Elemente sind isotrop orientiert und kovalent vernetzt. Es wird der Bereich $\Phi \approx 0,2\text{-}0,6$ wt.% Gewichtsanteil untersucht.

Die Skalierung der elektrischen Leitfähigkeit und die Skalierung der E-Moduln werden bei bisher nicht vorhandener Variationsbreite der CNT-Gewichtsanteilen untersucht ($\sigma(\Phi)$, $E(\Phi)$). Eine zentrale Fragestellung ist, wie sich eine strenge Anisotropie (CNT-PNCs) oder eine kovalente Vernetzung (AG-PNCs) auf die Effizienz der elektr. Leitung pro Füllstoffanteil (σ/Φ) auswirkt. Speziellere Fragen sind u.a.: Wie wird die Piezoresistivität von CNT-PNCs beeinflusst, wenn die Abstände zwischen CNTs so weit reduziert werden, dass sie im Bereich ihrer Abmessungen liegen? Dominiert eher die Orientierung der CNTs oder der Füllstoffanteil der CNTs das piezoresistive und thermoelektrische Verhalten von CNT-PNCs? Lassen sich maximale Grenzen für E-Moduln und elektr. Leitfähigkeiten von CNT-PNCs ableiten?

Methodisch ist wird die Untersuchung durch ein neues Herstellungsverfahren für APNCs/RPNCs möglich (Patent). Hierbei können sehr verschiedene Arten von CNTs verarbeitet werden. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden anhand von gerichteten in-house MWCNTs ($l > 1,3$ mm), ungerichteten in-house MWCNTs ($l > 1,3$ mm) und ungerichteten kommerziellen MWCNTs ($l \approx 0,01$ mm) betrachtet. Die APNCs u. RPNCs dieser Arbeit werden mit dem bisherigen Wissen über dispergierte CNT-PNCs verglichen. Dispergierten CNT-PNCs weisen i.d.R. nur keine Orientierung der CNTs und nur niedrige Füllstoffanteile auf. Mit den APNCs können weit gesteigerte Materialkennwerte erreicht werden (APNCs: $\sigma \approx 37000$ S/m, $E \approx 36$ GPa; RPNCs: $\sigma \approx 3000$ S/m, $E \approx 6$ GPa). Es kann hier gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit von hoch gefüllten APNCs ähnlichen Skalierungsregeln $\sigma(\Phi)$ folgt, wie sie für dispergierte CNT-PNCs abgeleitet sind.

Die isotropen und kovalent vernetzten Graphitnetzwerke des Aerographits können vollständig mit Epoxiden gefüllt werden. Die resultierenden AG-PNCs sind hinsichtlich Füllstoffanteile und Isotropie mit typischen dispergierten CNT-PNCs vergleichbar. Es wird die Auswirkung einer reduzierten Tunnelleitung das piezoresistive Verhalten und die elektr. Leitfähigkeit von PNCs mit graphitischen Füllstoffen untersucht. Eine gegenüber allen bisherigen CNT-PNCs (dispergierte CNT-PNCs u. hoch gefüllte APNCs/RPNCs) erhöhte Effizienz der elektr. Leitung pro Füllstoffanteil (σ/Φ) kann gezeigt werden.

Anhang zum Aerographit: Eine im Jahr 2010 entdeckte Synthese ermöglicht es graphitische Strukturen auf dem Metalloxid Zinkoxid (ZnO) abzuscheiden. In dem chemischen Gasphasenabscheidungsprozess (CVD) kann umfangreich Einfluss auf die innere Struktur und Dichte genommen werden (Patent). Es sind drei Hauptvarianten des AGs bekannt. Diese unterscheiden sich grundlegend in der Struktur der inneren Graphitwände und/oder Füllungen. Die Kinetik der Entfernung des Templates und der Nukleation von Graphit im CVD-Prozess ist bisher nur ansatzweise verstanden. Die Kapitel "Grundlagen" und der "Anhang A" sind der Fortsetzung dieser Forschung gewidmet. Wichtige Inhalte des Anhangs sind folgende Punkte:

- Selektion der Varianten u. Dichten der AGs via CVD,
- Einführung eines Wachstumsmodells und
- Zusammenfassung der Strukturanalysen (SEM, TEM, EELS, XRD) der Jahre 2010-2016.

Abstract

In this work two different polymer nanocomposites (PNCs) with graphitic fillers in epoxy matrix are characterized. Both PNCs possess structural features, which are used to address open scientific questions in the field of carbon nanotube (CNT) based PNCs. The PNCs of this work use in-house synthesized nanoparticles, which are: mm-long, unidirectional aligned carbon nanotubes (CNTs) and covalently 3D interconnected graphite-based networks ('Aerographite', AG).

- For CNT-based PNCs (CNT-PNCs) a manufacturing method is introduced (patented), which allows to embed very high amounts of CNTs in epoxy matrix ($\Phi \approx 10\text{-}70$ wt.%). Two different structures are given for these CNT-based PNCs: APNCs: PNCs with unidirectional alignment of mm-long, in-house produced CNTs (anisotropic).
RPNCs: PNCs with randomly oriented CNTs (mm-long in-house produced CNTs or μm -long commercial CNT) (isotropic).
- AG-PNCs: Aerographite-based PNCs are PNCs with an isotropic, covalently interconnected graphite filler network embedded in epoxy matrix ($\Phi < 1$ wt.%) (isotropic).

Here different orientations, different aspect ratios and different qualities of CNTs are directly compared. The scaling of electrical conductivity and Young's moduli in respect to filler loadings are in focus of the investigations ($\sigma(\Phi)$, $E(\Phi)$). The piezoresistive and thermoelectric behavior of CNT-based PNCs with filler loadings $\Phi > 5$ wt.% are investigated here for the first time. The findings for CNT-PNCs are combined with the results on AG-PNCs. The influence of inner network topologies on electrical conduction is discussed in detail.

If the graphitic networks of AGs are infiltrated with epoxy, AG-PNCs of low filler loading and isotropic structure result. Inner graphite elements of AGs are covalently interconnected. Therefore AG-PNCs can be used to investigate the influence of reduced electron tunneling on the electrical conduction and piezoresistive behavior of PNCs.

It can be shown, that highly filled APNCs can lead to highly improved material properties like electrical conductivities up to $\sigma \approx 37000$ S/m and Youngs's moduli up to $E \approx 36$ GPa. On the other hand APNCs are shown to follow similar scaling rules of electrical conduction ($\sigma(\Phi)$), as they had been derived from dispersed CNT-PNCs in the last two decades of research. The inner interconnections of AG lead to - compared to all of today's CNT-based PNCs - effective electrical conduction (σ/Φ).

Appendix: Aerographite (AG): In the year 2010 first time a metal oxide (ZnO) was shown to be a feasible substrate for graphite deposition via a chemical vapor deposition process (CVD). Technically no other synthesis offers following combination: (i) structuring by tailored ceramic networks & graphite deposition with in situ removal of template. The density and inner structure of AG can be altered by the CVD-process. Scientifically the details of nucleation and growth of graphite within the CVD-process is not yet fully understood. To continue the research, the appendix deal with following contents:

- Development of synthesis & outlook on structuring
- Statistics of CVD-processes (2010-2015) & introduction of one control parameter for selecting variant and density of AGs
- Structural analyses (SEM, TEM, SAEDs, XRD,...) & introduction of a hypothetical growth model

Inhaltsverzeichnis

1	Inhalt, Motivation, Fragen und Abgrenzung	1
1.1	Motivation: Ganzheitliche Betrachtung von Nanopartikeln, Herstellung und Eigenschaften . . .	2
2	Grundlagen, Stand der Forschung, Eingrenzung Diskussionsinhalte	5
2.1	sp ² -hybridisierter Kohlenstoff: Struktur und Klassifikation idealer Graphitgitter	5
2.2	Graphen und Graphen-Derivate	9
2.2.1	Synthetische sp ² -hybridisierte Graphene und Derivate: Methoden und Verfügbarkeit . .	9
2.2.2	Anwendungen Graphene	12
2.3	Graphen-Derivate: Fortgeschrittene Methoden zur Klassifizierung	12
2.3.1	Maße und Begriffe zur Beschreibung von defektierten Graphit, Graphenen	12
2.3.2	Raman-Spektroskopie: Einführung	13
2.3.3	Nicht-ideale Kohlenstoffgitter: Einordnung via Raman, XRD, HRTEM, EELS und TGA .	15
2.4	Gerichtete hoch gefüllte CNT-basierte Polymernanokomposite (APNCs)	26
2.5	Einführung in 3D-strukturierte Kohlenstoffnanomaterialien	28
2.5.1	Synthesen oder Assemblierungen	28
2.5.2	Aerogele: Dichten und Kennwerte	29
2.5.3	Ziele und Anwendungen	29
3	Experimentelle Methoden	31
3.1	Materialien	31
3.1.1	Für RPNCs genutzte MWCNTs	31
3.1.2	Für APNCs und RPNCs genutzte in-house MWCNTs via CVD	32
3.1.3	Für AG-PNCs genutzte Aerographite via CVD	34
3.1.4	Polymersysteme	35
3.2	Herstellung	35
3.2.1	Herstellung hoch gefüllter APNCs/RPNCs	35
3.2.2	Herstellung Aerographit/Epoxid PNCs	37
3.3	Analyse und Charakterisierung	39
3.3.1	Beurteilung der Eignung der Nanopartikel für PNCs	39
3.3.2	Analysegeräte Nanopartikel	39
3.3.3	Charakterisierung mechanischer Eigenschaften Aerographite ohne Füllung	40
3.3.4	Charakterisierung Aerographite ohne Füllung	40
3.3.5	Charakterisierung elektrischer Eigenschaften APNCs/RPNCs und AG-PNCs	41
3.3.6	Charakterisierung mechanischer Eigenschaften APNCs/RPNCs und AG-PNCs	41
3.3.7	Charakterisierung thermoelektrischer Eigenschaften APNCs/RPNCs	42
3.3.8	Charakterisierung Morphologie APNCs/RPNCs und AG-PNCs	43
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion: CNT-basierte PNCs und Aerographit-basierte PNCs	47
4.1	Ergebnisse CNT-basierter APNCs/RPNCs	47
4.1.1	MWCNTs: Synthese und Struktur	47
4.1.2	APNCs/RPNCs: Herstellung	57
4.1.3	APNCs/RPNCs: Mechanische Eigenschaften	57
4.1.4	APNCs/RPNCs: Elektrische Eigenschaften	59
4.1.5	APNCs/RPNCs: Piezoresistives Verhalten	61

4.1.6	APNCs/RPNCs: Thermoelektrisches Verhalten	63
4.1.7	APNCs/RPNCs: Morphologie und Fraktographie	64
4.1.8	APNCs/RPNCs: Diskussion der Messergebnisse	69
4.2	Fazit: Elektrische Leitfähigkeiten von hoch gefüllten APNCs/RPNCs versus dispergierte CNT-PNCs	71
4.3	Ergebnisse Aerographit als Füllstoff: Herstellung und Strukturmerkmale	74
4.3.1	AG: Übersicht Eigenschaften des Füllstoffs	74
4.3.2	AG: Mechanische Eigenschaften des Füllstoffes	77
4.4	Ergebnisse Aerographit-basierte PNCs	78
4.4.1	AG-PNCs: Elektrische Eigenschaften	79
4.4.2	AG-PNCs: Mechanische Eigenschaften und piezoresistives Verhalten	80
4.5	Fazit: Elektrische Leitfähigkeiten von Aerographit-basierten PNCs versus CNT-basierten PNCs	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	85
	Literatur	89
6	Anhang A: Aerographit: Synthese, Eigenschaften, hypothetisches Wachstumsmodell	99
6.0.1	Motivation: Fortsetzung der Forschung an dem Aerographit	101
6.0.2	Einflussparameter auf die Struktur des Aerographits	103
6.1	Mechanische Charakterisierungen in 2010-2016	105
6.2	Ein hypothetisches Wachstumsmodell	108
6.2.1	Einführung Stufe 1: Übersicht gesamtes Modell	108
6.2.2	Einführung Stufe 2: Beobachtungen und Details zu Teilhypothesen	113
6.2.3	Exkurs zu zwei morphologischen Aspekten: Verbindungsstellen und CS-F-AGs	121
6.3	Statistiken zur CVD-Synthese, Strukturanalysen, Verknüpfung zum Wachstumsmodell	125
6.3.1	Statistiken zur Aerographit-Synthese via CVD	125
6.3.2	Zusammenführung der CVD-Statistiken mit dem Wachstumsmodell	133
6.3.3	Strukturuntersuchungen via TEM	139
6.4	Ausblick Forschung Aerographit	147
6.4.1	Ausblick CVD-Synthese	147
6.4.2	Ausblick optische Eigenschaften	148
6.4.3	Ausblick Forschungsnetzwerk und Anwendungen	149
	Anhang	151

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Begriff
AC	Alternating current; Gleichstrom
A-C	Amorphous carbon; gemischte sp^2/sp^3 -Hybridisierung
AFM	Atomic force microscope; Rasterkraftmikroskop
AG	Aerographit; Varianten: HF-AG, CS-AG, CS-F-AG, HC-AG
APNC	aligned (CNT-based) polymer nanocomposite; gerichtetes (CNT-basiertes) Nanokomposit
BET	Methode zur Bestimmung spezifischer Oberflächen (Braunauer, Emmett, Teller)
BMI	Bismaleimidharz
BF	bright field (TEM)
CB	Carbon black; graphitischer Ruß
CNR	Carbon nanoribbon
CNT	Carbon nanotube
CS-AG	Closed-shell Aerographit
CS-F-AG	Closed-shell-filled Aerographit
CVD	Chemical vapour deposition; Chemische Gasphasenabscheidung
DC	Direct current; Gleichstrom
DLC	Diamond-like carbon
E	Young's modul; Elastizitätsmodul
EELS	Electron energy loss spectroscopy; Elektronenenergieverlustspektroskopie
ED	Energy dispersive X-ray; Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMI	Electromagnetic interference; elektromagnetische Interferenz
FLG	Few-layered graphene
FSG	Functionalized single layer graphene sheets
G	Graphene; Graphen
GO	Graphen oxide; Graphenoxid
HC-AG	Honeycomb Aerographit
HF-AG	Hollow-framework Aerographit
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite; hochorientiertes pyrolytisches Graphit
HR	Präfix "high resolution" vgl. SEM und TEM
IR	Infrarot
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PNCs	Polymer nanocomposites; Polymernanokomposit (mit Kohlenstoffnanopartikeln)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVA	Polyvinylacetat
PyG	Pyrolytic graphite; pyrolytisches Graphit
r-GO	Reduced graphenoxide; reduziertes Graphenoxid
RIM135	Epoxidharzsystem
RIMH	Härterkomponente d. Epoxidharzsystems
RIMR	Harzkomponente d. Epoxidharzsystems
RR	Relative resistance change; relative Änderung des elektr. Widerstands
SAED	Selected area electron diffraction; selektive Elektronenbeugung (TEM)
SAXS	Small angle x-ray spectroscopy; Kleinwinkel-Röntgenbeugung
SEM	Scanning electron microscope; Rasterelektronenmikroskopie
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy; Transelektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TRGO	Thermally reduced graphene oxide; thermisch reduziertes Graphenoxid
UD	Unidirektional
UTS	Ultimate tensile strength; Zugfestigkeit
WAXS	Wide angle x-ray scattering; Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie
XPS	Photoemission spectroscopy; Photoemissions-Spektroskopie
XRD	X-ray diffractometry; Röntgendiffraktometrie
xy-PNCs	Kurzform für [xy]-basierte PNCs; [xy]: Nanopartikel (z.B. CNT, G, GO, AG, ...)

Symbol	Einheit	Größe
A	m^2	Fläche
$a, b, c, \dots y, z$	m	Längen, Gittervektoren (je nach Kontext)
E	GPa	E-Modul
F	N	Kraft
I	A	elektrischer Strom
K	$\%$	k-Faktor: RR pro 1% Dehnung
K_{IC}	$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$	Bruchzähigkeit Mode I
l	m	Länge
L_a, L_c, L_2, L_{eq}	nm	'Spectral indicators': Maße für graphitische Ordnung
m	kg	Masse
n	-	Anzahl
P	$\text{Pa}, \text{N}/\text{m}^2$	Druck
Q	$\text{A}\cdot\text{s}$	Elektr. Ladung
R	Ω	Elektr. Widerstand
RR	$\%$	Relative Änderung d. elektr. Widerstandes
U	V	Elektr. Spannung
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
UTS	MPa	Zugfestigkeit
V	m^3	Volumen
α	$^\circ$	Winkel
ϵ	$\%$	Dehnung
λ	$\text{W} / (\text{m}\cdot\text{K})$	Thermische Leitfähigkeit (vgl. Kontext)
λ	nm	Wellenlänge (vgl. Kontext)
Φ	$\text{wt.}\%$	Massenanteil
Φ_C	$\text{wt.}\%$	Kritischer Massenanteil; hier elektrische Perkolationschwelle
ρ	g/m^3	Dichte
σ	S/m	Elektr. Leitfähigkeit
\parallel	-	Index und/oder Suffix für Eigenschaften parallel zu den Achsen der CNTs
\perp	-	Index und/oder Suffix für Eigenschaften orthogonal zu den Achsen der CNTs

terminologia et notatio

- Nano: "Zwerg". Etablierte Definition: Partikel mit mindestens einer der drei Raumdimensionen < 100 nm.
- "Graphit-basierte Nanopartikel": Graphit von griechisch "gráphein". Hier Verwendung als Überbegriff alle Nanopartikel, die sp^2 -hybridisierte hexagonale Gitterelemente besitzen (CB, CNTs, G, CNR, ...).
- Für Fachbegriffe wird auf englische Originalbegriffe zurückgegriffen. Man beachte zur korrekten Unterscheidung die Terminologie und Definitionen der "IUPAC-Kommission".
- Diagramme sind in Englisch gehalten. Alle nicht SI-Einheiten sind in Englisch gehalten (z.B. wt.% statt Gew.-%).
- "PNC" steht für "Polymernanokomposit". Prinzipiell ist keine Aussage über Art, Orientierung oder Gewichtsanteil von Kohlenstoffnanopartikeln gegeben. Hier werden die Füllstoffe explizit adressiert: z.B. CNT-basierte PNCs (kurz CNT-PNCs), Aerographit-basierte PNCs (kurz AG-PNCs).
- "Gerichtete CNT-basierte Polymernanokomposite" werden mit "APNCs" für 'aligned polymernanocomposites' abgekürzt. Die Abkürzung "APNC" hat sich erst nach ca. 2009 etabliert. Füllgrade sind bei "APNCs" nicht explizit adressiert. In der neueren Forschungsliteratur werden meist hohe Füllgrade größer $\Phi > 10$ Gewichtsprozent impliziert. Die Symbole " \perp " und " \parallel " werden als Index und/oder Suffixe für die Eigenschaften orthogonal bzw. parallel zur Ausrichtung der CNT-Achsen in APNCs genutzt.
- "RPNCs" steht für "randomly oriented CNT-based PNCs". Ein Füllgrad wird nicht direkt impliziert; vgl. "dispergierte CNT-basierte PNCs".
- Ohne explizite Nennung anderer polymerer Matrix beziehen sich alle Kennwerte von "PNCs" in dieser Arbeit auf Epoxidharze.
- '3D nanocarbons': Dieser Begriff scheint sich seit etwa 2012 für Assemblierungen und Netzwerke aus Kohlenstoffnanopartikeln zu etablieren. Es existiert bisher keine Definition. In der bisherigen Verwendung werden meist folgende Kriterien impliziert: (i) "a priori Vorgabe der Netzwerktopologie", (ii) makroskopische Abmessungen, (iii) freitragend, (iv) ausgestattet mit kovalenten und/oder sekundären Bindungen zwischen den Konstituenten. Aerographit ist ein Vertreter dieser jungen Gruppe von '3D nanocarbons'.
- "PNC-Klasse": In dieser Arbeit werden folgende Klassen unterschieden: (i) niedrig gefüllte dispergierte CNT-basierte PNCs, (ii) hoch gefüllte CNT-basierte APNCs und RPNCs, (iii) niedrig gefüllte dispergierte Graphen-basierte PNCs und (iv) niedrig gefüllte '3D nanocarbon'-basierte PNCs.
- Als "dispergierte CNT-basierte PNCs" oder "dispergierte Graphen-basierte PNCs" werden in dieser Arbeit alle PNCs bezeichnet, die auf der Verwendung von Dispergierverfahren hergestellt worden sind. Impliziert sind ein isotropes Materialverhalten und niedrige Füllgrade. Letzteres ist begründet mit Verarbeitungsgrenzen: Die hohe Wechselwirkung von Kohlenstoffnanopartikel mit fluider Matrix (Thermoplast, reaktive Edukte bei Duromeren oder Elastomeren) verursacht einen hohen Anstieg der Viskosität bei zunehmendem Füllstoffgehalt. Selten können hohe Füllgrade eingestellt werden. In der Regel liegt die Verarbeitungsgrenze - je nach Kombination von Verfahren und Polymer bei grob $\Phi \approx 10-20$ wt.%.
- "C-Filamente": Kurzform für "Kohlenstofffilamente". Da die bandartigen oder tubuläre Strukturen, die in Aerographiten beobachtet werden können, noch nicht final klassifiziert werden konnten, muss dieser Stellvertreterbegriff genutzt werden. Bisherige Untersuchungsergebnisse zum AG (vgl. Kapitel 6) zeigen teils CNT-artige -, 'carbon-nanoribbon'-artige, Morphologien. Bisher wurden verschiedene Ordnungs- und Hybridisierungszustände beobachtet: amorph und sp^2/sp^3 -hybridisiert, amorph sp^2 -hybridisiert (vgl. 'glass-like carbon') und graphitische sp^2 -hybridisierte Strukturen. Welche Strukturen dominieren muss anhand weiterer TEM und EELS Untersuchungen geklärt werden.

1 Inhalt, Motivation, Fragen und Abgrenzung

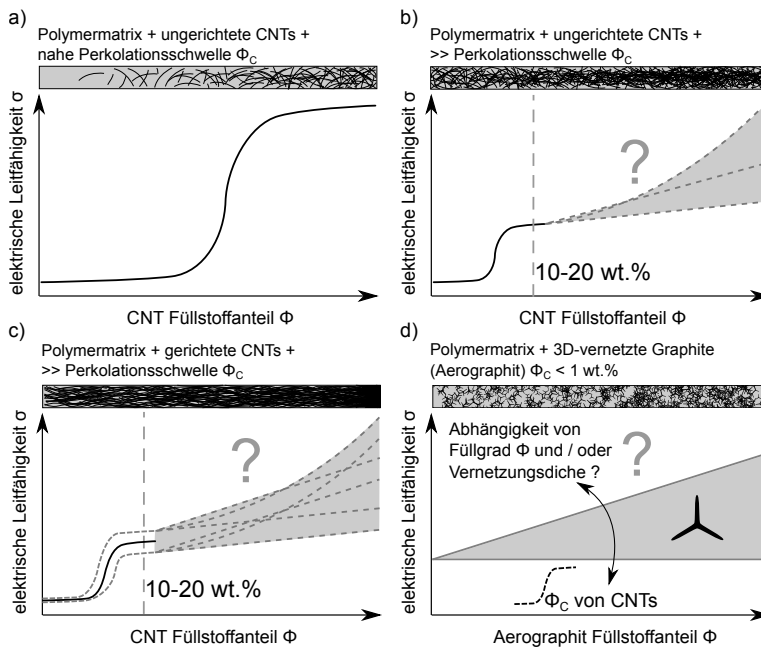


Abb. 1.1: Motivation dieser Arbeit: a) Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmendem Gewichtsanteil Φ an Kohlenstoffnanopartikeln ist für Polymernanokomposite (PNCs) mit dispergierten CNTs nahe der kritischen Perkolationschwelle Φ_C gut bekannt. b) Isotrope CNT-basierte PNCs, d.h. mit willkürlicher CNT-Ausrichtung, sind aufgrund mangelnder Methoden für hohe Füllgrade kaum untersucht. Hier werden erstmals Charakterisierungen bei Füllgraden größer $\Phi > 50$ wt.% elektrisch und mechanisch charakterisiert. c) PNCs mit unidirektionaler Ausrichtung von CNTs (APNCs) sind bisher nur exemplarisch untersucht. Anhand eigener APNCs wird hier die Skalierung $\sigma(\Phi)$, das piezoresistive- und thermoelektrische Verhalten teilweise erstmals in der Variationsbreite von $\Phi \approx 10-70$ wt.% charakterisiert. d) Aerographit-basierte PNCs (AG-PNCs) nutzen 3D-strukturierte Füllstoffnetzwerke aus Graphit, die teilweise kovalent vernetzt sind. Die Komposite dieser Arbeit werden den Kennwerten und Modellen zum Verhalten von niedrig gefüllten CNT-basierten PNCs (vgl. a)) gegenübergestellt, um allgemeine Tendenzen abzuleiten.

Diese Dissertationsschrift befasst sich mit der Entwicklung von strukturierten Polymernanokompositen (PNCs) mit Graphit-basierten Nanofüllstoffen. Die elektrische Leitfähigkeit σ und der Elastizitätsmodul E resultierender Komposite sind Untersuchungsschwerpunkte. Anhand zwei in dieser Arbeit entwickelten PNCs sollen die Abhängigkeit beider Materialkennwerte von Gewichtsanteilen, Geometrie und Orientierungen der Füllstoffe untersucht werden. In Abb. 1.1 ist die Motivation dieser Arbeit zusammengefasst: Ungerichtete, niedrig gefüllte, CNT-basierte PNCs sind heute wissenschaftlich quasi komplett durchdrungen; vgl. Abb. 1.1a. Für hohe Füllstoffanteile von statistisch orientierten CNTs (RPNCs), ist das elektrische und piezoresistive Verhalten experimentell unbekannt; vgl. Abb. 1.1b. Bisher sind nur exemplarische Arbeiten für anisotrope CNT-PNCs, d.h. PNCs mit unidirektionaler Ausrichtung der CNTs (APNCs), vorhanden. Ein in dieser Arbeit entwickeltes Herstellungsverfahren ermöglicht es hohe Gewichtsanteile von CNTs in polymerer Matrix einzubetten. Hierbei können die CNTs unidirektional oder willkürlich ausgerichtet sein. Es können verschiedene Arten von CNTs genutzt werden, die bisher experimentell nicht in diesem Füllgradbereich untersucht werden konnten. Vorhandene experimentelle und theoretische Wissenslücken sollen mit den hoch gefüllten, CNT-basierten APNCs und RPNCs geschlossen werden; vgl. Abb. 1.1b-c.

Hoch poröse, graphitische und 3D-vernetzte Netzwerke werden in Aerographit/Epoxid PNCs (AG-

PNCs) genutzt. AG-PNCs weisen dabei Füllstoffanteile und makroskopisch isotrope Materialeigenschaften auf, die ähnlich typischer dispergierter CNT-PNCs sind; vgl. Abb. 1.1c. Der Füllstoff Aero-graphit (AG) wird durch eine in 2010 entdeckte Templat-basierte Synthese erzeugt. Innere graphitischen Elemente besitzen eine tubulare Geometrie mit Durchmessern im μm -Bereich und Wandstärken des Graphits im nm-Bereich; vgl. Abb. 1.1c. Es sind in der Struktur von AG-PNCs somit große Übereinstimmungen CNT-PNCs dispersiver Einarbeitung der CNTs gegeben. Mit den AG-PNCs kann jedoch der Einfluss von kovalenten Vernetzungen eines graphitischen Füllstoffes auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von PNCs untersucht werden. Durch die neuen CNT-PNCs und AG-PNCs dieser Arbeit wird eine breite Betrachtung der Eigenschaften von PNCs mit graphitischen Füllstoffen angestrebt. Der Vergleich von dispergierten CNT-PNCs, neueren CNT-basierten APNCs und 3D-Graphit-basierten PNCs soll damit die oftmals getrennte Betrachtungsweise (Trennung meist nach Art der Verarbeitung, verwendete CNTs, Füllstoffbereiche) aufheben. Ziel ist es, allgemeine Tendenzen für die Ausbildung der elektr. Leitfähigkeit von PNCs mit graphitischen Füllstoffen aufzuzeigen.

1.1 Motivation: Ganzheitliche Betrachtung von Nanopartikeln, Herstellung und Eigenschaften

In dieser Arbeit werden zwei Arten von graphitischen Nanofüllstoffen genutzt: (i) quasi-unidirektional orientierte und hoch gefüllte Kohlenstoffnanotube (CNT) / Epoxidkomposite und (ii) 3D-vernetzte Kohlenstoffnetzwerke in Epoxidmatrix. Aufgrund der Strukturierung und/oder Füllgrad sind diese PNCs weitaus stärker von den intrinsischen Eigenschaften der graphitischen Nanopartikel dominiert als z.B. dispergierte CNT-PNCs. Eine ganzheitliche Betrachtung angefangen bei den Nanopartikeln, über Verarbeitung bis zu den finalen Kompositen ist daher wichtig. Folgende Fragen werden dabei adressiert:

- Wie stark äußern sich die intrinsische Strukturmerkmale der Nanopartikel in den Eigenschaften der PNCs bei verschiedenen Füllgraden und Morphologien?
- Lässt sich abschätzen, welche intrinsischen Eigenschaften der Nanopartikel verbessert werden müssten um hohe Eigenschaftssteigerungen von PNCs zu ermöglichen (z.B. Graphitisierung versus Vernetzung, CNT-Länge versus CNT-Welligkeit)?
- Wie würden zukünftige Verbesserungen der Struktur oder Verarbeitungsmethoden die möglichen Anwendungen von PNCs beeinflussen?

Die experimentellen Ergebnisse der APNCs und AG-PNCs dieser Arbeit werden zeigen, dass die technisch erreichbaren makroskopischen Materialkennwerte von PNCs stark an die zum jeweiligen Zeitpunkt verfügbaren Synthesen von Nanopartikeln gekoppelt sind (Qualität, Quantität).

Im Gegensatz zu den CNTs, die in dieser Arbeit weiter entwickelt wurden, wurde die CVD-Synthese des Aero-graphits erst 2010 "entdeckt". Die Möglichkeit eine beliebige, maßgeschneiderte Strukturierung der Netzwerktopologie (via Template) und der Graphitschichten (via CVD-Prozesse) zu ermöglichen ist daher im Potential bisher nicht voll ausgeschöpft. Die auf Aero-graphit basierenden AG-PNCs bieten nur einen Ausblick auf künftige PNCs, die auf 3D-strukturierten Füllnetzwerken basieren.

Für die angestrebte allgemeine Betrachtung zur Ausbildung der elektr. Leitfähigkeit von PNCs mussten hier folgende experimentelle Bereiche bearbeitet werden:

- Weiterentwicklung der CVD-Synthesen von CNTs und AG für Eigenschaftssteigerung von PNCs.
- Entwicklung neuer Verarbeitungs-/Herstellungsmethoden zur gerichteten Einbettung von CNTs und Infiltration von AGs mit Polymer.
- Charakterisierung von CNT- und Aerographit-basierten PNCs.

Abgrenzung der CNT-basierten PNCs dieser Arbeit zu dispergierten CNT-PNCs:

Heute existiert ein umfangreiches experimentelles und theoretisches Wissen über PNCs mit dispersiv eingearbeiteten CNTs. Die CNTs liegen dabei i.d.R. ungeordneten Netzwerken vor. Das Netzwerk aus CNTs in einer elektrisch quasi nicht-leitfähigen Polymermatrix ermöglicht eine gewisse elektr. Leitfähigkeit. Aus ökonomischen Gründen, aber auch Gründen der Herstellung, werden oft niedrige Füllgrade im Bereich von minimal $\Phi \approx 0,001$ -1 wt.% eingestellt. Durch die großen Oberflächen von Nanopartikeln ist eine hohe Zunahme der Viskosität von Polymeren bei der Verarbeitung gegeben. Dieses betrifft sowohl Polymerschmelzen als auch reaktive Systeme, wie Epoxidharze. Selbst wenn ein hoher Energieeintrag des jeweiligen Dispergiervorgangs (z.B. Dreiwälzwerk; Ultraschall) genutzt werden würde, limitiert die einsetzende Degradation des Polymers den maximalen Füllstoffgehalt. Für die meisten Thermoplasten und Duromere liegt die Grenze bei ca. $\Phi \approx 10$ -20 wt.%. Via Dispergiervorgang hergestellte CNT- PNCs sind in der Regel auf elektr. Leitfähigkeiten in der Größenordnung von $\sigma \approx 10^{-3}$ - 10^1 S/m beschränkt; vgl. z.B. Abb. 4.23. Die elektrische Leitfähigkeit ist eine Größe, dessen Zahlenwert über Dekaden skaliert. Gängige Leitfähigkeiten von den drei folgenden Klassen sind: Isolatoren $\sigma \lesssim 10^{-8}$ S/m, Halbleiter $\sigma \approx 10^{-6}$ - 10^3 S/m und Leiter $\sigma \approx 10^3$ - 10^7 S/m.

Das hier genutzte Verfahren vermeidet eine dispersive Einarbeitung. Hier erfolgt eine simultane Verdichtung der CNTs und Verdrängung von Epoxidharz durch die Nutzung einer semipermeablen Membran. CNTs können bis zu Füllgraden von $\Phi = 68$ wt.% ausgerichtet oder nicht ausgerichtet in einem Epoxidharzsystem eingebettet werden. Die APNCs dieser Arbeit unterscheiden sich in folgenden Aspekten vom Großteil bisher entwickelter CNT-PNCs: (i) quasi unidirektionale Orientierung der Nanopartikel und (ii) breit einstellbare Bereiche des Füllgrads (minimal $\Phi \approx 10$ wt.% bis maximal ca. 70 wt.%). Die mit dem Verfahren erzeugbare Anisotropie der CNTs und die große Breite der Füllgrade (vgl. Inter-CNT-Abstände) werden hier genutzt, um den Einfluss auf folgende Eigenschaften zu studieren: (i) mechanische Kennwerte (E , UTS), (ii) elektrische Leitfähigkeit ($\sigma(\Phi)$, Ausrichtung, Art CNT), thermoelektrisches Verhalten ($\sigma(T)$) und (iii) piezoresistive Kopplung ($\Delta R/\Delta \epsilon$).

Abgrenzung der Aerographit-basierten PNCs dieser Arbeit zu CNT-PNCs:

Die AG-PNCs dieser Arbeit gehören zu den ersten Charakterisierungen von PNCs die auf 3D-Kohlenstoffen mit kovalenter Vernetzung basieren. Die Aerographit-Synthese ist dabei einer von mehreren neueren Ansätze seit etwa dem Jahr 2012 3D-strukturierte Nanokohlenstoffe zu erzeugen. Vereinfachend betrachtet sind AG-PNCs hinsichtlich Isotropie und Füllgraden mit vielen dispergierten CNT-PNCs vergleichbar. AG-PNCs weisen im Gegensatz zu dispersiv eingearbeiteten CNTs und Graphenen jedoch kovalente Verbindungen zwischen den graphitischen Elementen auf.

Zusammenführung der CNT-PNCs und AG-PNCs dieser Arbeit:

Beide in dieser Arbeit betrachteten Arten von PNCs unterscheiden sich stark. APNCs sind anisotrop und hoch gefüllt, AG-PNCs isotrop und gering gefüllt. Die Unterscheidungsmerkmale zu bisherigen CNT-basierten PNCs wurden oben erläutert. Neue Füllgradbereiche und/oder Strukturmerkmale er-

möglichen jedoch theoretische Modelle und Extrapolationen der Eigenschaften von CNT-PNCs zu prüfen. Die Diskrepanz des bisherigen Wissens ist begründet in der technologischen Entwicklung der CNT-Synthesen und den daran gekoppelten Verarbeitungsmethoden. APNCs sind erst in den letzten 5 Jahren durch CVD-Synthesen möglich, die lange, gerichtete CNTs in ausreichender Quantität bieten. Seit dem Jahr 2003 werden zunehmend PNCs, die auf Graphenen und Graphen-Derivaten basieren, untersucht. Seit ca. dem Jahr 2012 existieren erste PNCs, die auf 3D-vorstrukturierten Netzwerken von Kohlenstoffnanopartikeln basieren (Schwämme aus CNTs oder Graphenen).

2 Grundlagen, Stand der Forschung, Eingrenzung Diskussionsinhalte

Mit den CNT-basierten APNCs und den 3D-vernetzten Aerographit-basierten AG-PNCs werden hier PNCs studiert, die stark von jüngsten Entwicklungen jeweiliger CVD-Synthesen abhängen. Gerade hinsichtlich der jungen AG-Synthese ist mit einer schnellen Obsoleszenz der Materialkennwerte für AG-PNCs zu rechnen. Das Grundlagenkapitel soll Wissen für die Weiterarbeit an CVD-Synthesen graphischer Nanofüllstoffe sammeln:

- Das Grundlagenkapitel sammelt Wissen für die künftige Weiterentwicklung der CNT- und Aerographit-Synthesen. Der Fokus liegt auf der Zusammenstellung von Messmethoden und Wissen zur Einordnung von defektbehafteten sp^2 -Kohlenstoffnanopartikeln sowie Strukturen mit gemischter sp^2/sp^3 -Hybridisierung.
- Es wird auf eine umfassende Behandlung von CNT-basierten PNCs verzichtet. Relevante Literatur, Wissen und Kennwerte werden in der jeweiligen Diskussion knapp eingeführt. Nur das Teilgebiet der APNCs wird aufgrund der Aktualität behandelt. Es sind umfangreiche Übersichtsartikel und Lehrbücher über dispergierte CNT-PNCs vorhanden. Die Entwicklung von Verarbeitungsverfahren, die seit Mitte der 1990'er Jahren betrieben wurde, ist heute quasi abgeschlossen. Umfangreichste Sammlung erzielbarer elektr. Leitfähigkeiten von dispergierten CNT-PNCs für verschiedenste Arten von CNTs und Polymersystemen bis zum Jahr 2008 ist mit der Quelle [1] gegeben; vgl. Abb. [1].

2.1 sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff: Struktur und Klassifikation idealer Graphitgitter

Das Element Kohlenstoff: Kohlenstoff besteht aus 6 Neutronen und 6 Protonen und besitzt ein Atomgewicht von 12,01 g/mol. Die Elektronenkonfiguration dieses Elements ermöglicht es drei verschiedene Hybridisierungszustände anzunehmen. Hieraus ergibt sich eine Vielzahl von Bindungen und Gitterstrukturen, die Allotrope des Kohlenstoffs. Größte technische und wissenschaftliche Aufmerksamkeit erfährt die hexagonale sp^2 -hybridisierte Gitterstruktur [2]. Allotrope des Kohlenstoffs können extreme mechanische, chemische, thermische oder elektrische Eigenschaften aufweisen. Historisch mögen der Menschheit die Härte und der hohe E-Modul des sp^3 -hybridisierte Diamantgitters am längsten bekannt sein. Graphit ist durch seine elektrische Leitfähigkeit lange bekannt. Technisch wird in Form von Kohlenstofffasern Gebrauch von dem hohen in-plane E-Modul des sp^2 -hybridisierten Graphits gemacht. Als synthetische Nanopartikel sind Fullere, Kohlenstoffnanotubes (CNTs) und Graphene (G) zu nennen.

Im sp^2 -hybridisierten Zustand ist ein Energieminimum bei Ausbildung von drei σ -Bindungen gegeben, die in einer Ebene und winkelig verteilt sind. Es resultiert ein hexagonales Gitter mit hohen Valenzkräften. Die z-Komponenten der Orbitale bilden ein senkrecht zur Ebene stehendes π -Valenzband, während ein π^* -Band mit Elektronen befüllt werden kann. Die σ - und π -Bindungen sind ursächlich für die hohen mechanischen, chemischen und thermischen Aktivierungsenergien. Das π^* -Band ist ursächlich für eine Elektronenbeweglichkeit. Im Falle einer einzigen Atomlage des hexagonalen

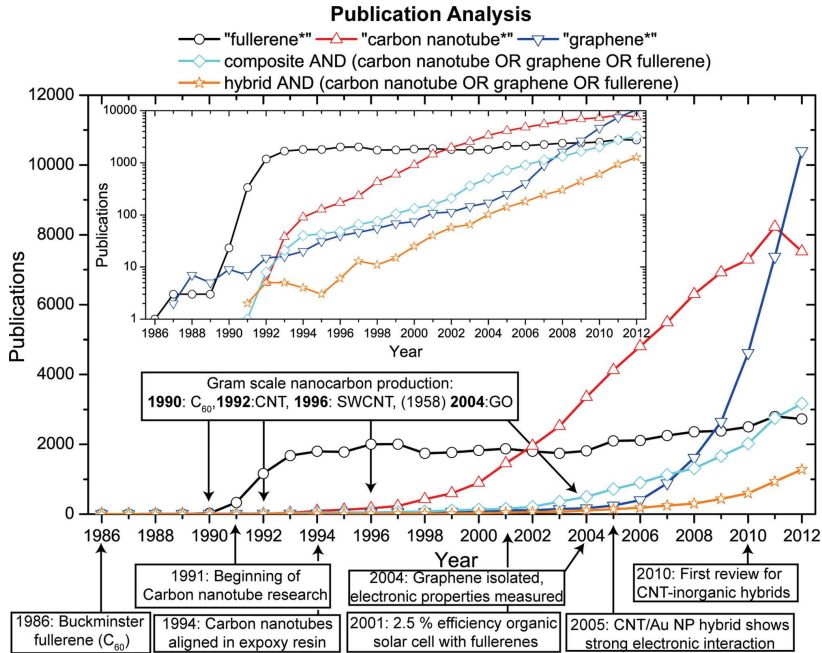


Abb. 2.1: Übersicht über Anzahl und wichtiger Meilensteine wissenschaftlicher Publikationen über synthetische Kohlenstoffallotrope bis 2012: Fullerene, CNTs und Graphene. Diagramm und Bildunterschrift stammen aus der Quelle [5].

Gitters berühren sich das Valenz- und Leitungsband. Graphit gehört zur kristallographischen Ortsgruppe P 63/mmc. Die Dichte des Graphits ist abhängig von der inneren Defektdichte und wird in der Literatur in der Spanne von $\rho = 2,1\text{-}2,3 \text{ g/cm}^3$, meist $2,25 \text{ g/cm}^3$ angegeben.

“Entdeckung“ der Kohlenstoffnanopartikel: Kohlenstoffallotrope, insbesondere Kohlenstoffnanopartikel sind fachübergreifend ein zentrales Thema der heutigen theoretischen und experimentellen Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften. Ziel ist es ihre Eigenschaften direkt oder in Kompositen auszunutzen. Historisch sind 'carbon black' (Leitfähigkeitsruß, graphitisch) und C-Fasern erste Strukturen, die in Polymeren genutzt wurden. Synthetische Kohlenstoffnanopartikel werden oft nach ihrer Dimensionalität eingeteilt [3, 4]: Fullerene: 0-dimensional, CNTs: 1-dimensional, Graphene: 2-dimensional. Seit der Verleihung des Nobelpreises an A. GEIM und K. S. NOVOSELOV für die Forschung über Graphene sind viele Übersichtsartikel verfügbar geworden.

Titel wie “carbon new age“, “era of carbon allotropes” oder der “post-silikon eras” verdeutlichen die großen Hoffnungen der technischen Ausbeute [3, 4, 6, 7]. In den Jahren 2000-2005 sind ca. 130 Publikationen mit dem Begriff “graphene“ im Titel zu finden. Im Zeitraum der Jahre 2005-2010 stieg die Anzahl auf >8800. Bis Ende 2014 sind über >90000 Artikel verfügbar¹. Die Abb. 2.1 zeigt die Aktivität der Forschung anhand der Zählung von Publikationen mit folgenden Begriffen im Titel: 'graphene oxide', 'fullerene', 'CNT', 'graphene' [5]. Als Entdecker der synthetischen Nanopartikel gelten: KROTO, SMALLEY (Fullerene), ILYAMA (CNTs), GEIM, NOVOSELOV (Graphene). Historisch wurde Wissen über

¹Abfrage Google Scholar 30.10.2014.

die Struktur von Kohlenstoffallotrope von folgenden Personen nachhaltig beeinflusst²³: BRODIE (GO, ca. 1860'er, z.B. [10]), DEBYE und SCHERRER (Struktur Graphit, ca. 1920'er), FRANKLIN (CB, Graphit, ca. 1950'er, z.B. [11, 12]), BOEHM (GOs, ca. 1960'er, z.B. [13, 8]), JENKINS ('glass-like carbons' und C-Fasern, 1950'er, z.B. [14]), HEIDENREICH, HESS, BAN, KAWUMARA (C-Fasern, ca. 1950-1970'er), NODA ('glass-like carbons', ca. 1960'er), HARRIS ('glass-like carbons', 2000'er, z.B. [15, 16, 17]). Historische Aspekte sind auch in einem Artikel von BOEHM aus 2010 zu finden: "Graphen - wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde" [8].

Die historische Erschließung synthetischer sp^2 -Nanopartikel ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Jahreszahlen lehnen sich an denen des Artikels "The era of carbon allotropes" an [4].

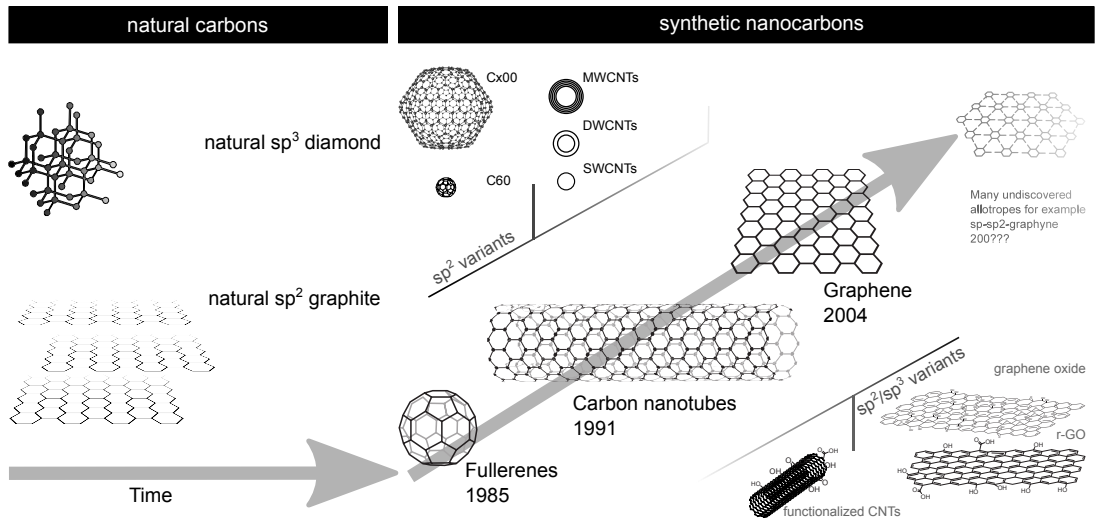


Abb. 2.2: Übersicht über kristalline Kohlenstoffstrukturen. Am längsten bekannt sind die natürlichen Formen des Diamant (sp^3 -hybridisiert) und des Graphits (sp^2 -hybridisiert). Bekannte synthetischen sp^2 -Kohlenstoffnanopartikel: Fullerene, CNTs und Graphene [4]. Graphik basierend auf ca. 70% [4] sowie Teilen aus [18, 19, 3]

Physikalische Eigenschaften von technischem Interesse: Graphen ist das perfekte hexagonale Gitter aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Form einer idealisierten, unendlich großen, vollständig defektfreier und ein-atom-lagigen Ebene. Physikalische Effekte wie 'zero-gap'-Halbleiter, "pseudo-relativistisches Elektronenverhalten", 'quantum hall effect' und "nicht-lineare Optik" sind von Interesse für Elektronik und Photonik [20, 21, 22, 23, 24]. Die besondere Elektronenkonfiguration führt zu der hohen Ladungsträgermobilität von $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25] und Elektronendichten von 10^{11} – 10^{13} cm^{-2} [23]. Die Bindungskräfte im Graphen führen zu einem E-Modul von $E \approx 1 \text{ TPa}$ und $UTS \approx 125 \text{ GPa}$ [26]. Theoretisch ist eine spezifische Oberfläche von bis zu $A/m = 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ möglich [27, 28].
Nutzung über synthetische Nanopartikel: Die Eigenschaften des Graphens finden sich in allen anderen Allotropen des hexagonalen sp^2 -Kohlenstoffs wieder. Seit der "Entdeckung" von Fullerenen [29], gefolgt von CNTs [30, 31] und Graphen [23] sind die Synthesen zentraler Bestandteil der Forschung. Alle Nanopartikel sind ein Versuch sich an dem Eigenschaftsspektrum des perfekten

²Für heutiges Wissen über Fullerene, CNTs und Graphenen existieren seit den 1960'er Jahren (z.B. C-Faser Forschung, 'glass-like carbons') signifikante Grundlagen. Forschungen über GO reichen zurück in die 1930'er Jahre. Vgl. Artikel von Hans-Peter Boehm: "Graphen - wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde" [8].

³Obwohl 1993 die Entdeckung von CNTs Iijima zugeschrieben, siehe auch Hinweise auf mögliche frühere Beobachtungen, siehe Artikel [9].

Graphens zu bedienen. Oft muss dieses jedoch in abgeschwächter Form erfolgen. Für viele Anwendungen bilden 'few layered graphenes'⁴ [32], Graphane (Wasserstoffseitengruppen, sp^3 , hexagonal) [35, 36] oder Graphenoxide (Sauerstoffseitengruppen, sp^3 , hexagonal) [37, 38, 39, 40, 41, 42] sowie Graphen-Nanoribbons [3, 43, 44, 45] Alternativen zu perfekten Graphenen. C-Fasern demonstrieren, dass künstliche sp^2 -Kohlenstoffe geringer Defektdichte industrialisiert werden können, selbst wenn dieses einen hohen technischen und energetischen Aufwand bedeutet.

Klassifikation synthetischer Kohlenstoffnanopartikel anhand Dimensionalität und / oder Strukturdefekten: Eine eindeutige Nomenklatur ist für eine Klassifizierung wichtig. Kohlenstoffnanopartikel besitzen selten eine defektfreie Struktur. Synthetische sp^2 -hybridisierte Nanopartikel werden oft nach ihrer räumlichen Dimension in drei Hauptklassen eingeteilt: Fullerene 0-dimensional, CNTs 1-dimensional, Graphene und Graphen-Derivate 2-dimensional [3]. Die Erzeugung von 3D-Strukturen aus vorherigen Nanopartikeln nimmt seit ca. 2012 zu, z.B. sind Graphen-Aerogele [46, 47] oder CNT-Schwämme [48, 49, 50, 51, 52] als neue Entwicklungen zu nennen. Folgende Strukturabweichungen sind typisch für synthetische Nanopartikel:

- Differierende räumliche Ausdehnung und Geometrie
- Differierende Anzahl der sp^2 -hybridisierten Graphenlagen
- Geometrie-bedingte nicht hexagonale Gitterelemente (z.B. Fullerene, CNTs, CBs)

Häufig auftretende Gitterbaufehler synthetischer Nanopartikel sind:

- Gewollte oder ungewollte nicht sp^3 -Hybridisierung, mit und ohne Anbindung von nicht-Kohlenstoffatomen (z.B. GO, r-GO, Graphane, funktionalisierte CNTs)
- Real unvermeidbare Gitterbaufehler: Lokale Abweichungen der in-Ebenen Gitterausrichtung, d.h. Textur (z.B. Graphit, few-layered G, turbostratisches G)
- Real unvermeidbare Gitterbaufehler: lokale Abweichungen des 'out-of-plane'-Verlaufes der Gitterebenen (z.B. Ebenenwechsel der 'fringes')
- Real unvermeidbare Gitterbaufehler: eingebettete Fremdpartikel durch Synthesen (z.B. bei CNTs Katalysatoren Fe, Co, Ni, ...)

Trotz der sehr differierenden Eigenschaften wird das Graphen in vielen Lehrbüchern als "Grundbaustein" für Fullerene, CNTs und Graphit dargestellt; vgl. Abb. 2.3a. Die Bandstruktur des Graphens als 'zero-gap'-Halbleiter gilt nur für die defektfreie, freistehende, 1-atomige und streng sp^2 -hybridisierte Lage des Kohlenstoffs; vgl. Abb. 2.3b. Auch ohne Defekte in den Ebenen ist die Bandstruktur von 'few layered graphenes' mit mehr als ca. >10 Lagen nicht mehr vom Graphit zu unterscheiden [3]; vgl. Abschn. 2.3.2.

Mit dem Aerographit wird eine Struktur eingeführt, die noch nicht final klassifiziert ist. Jede Unterklasse der synthetischen Kohlenstoffallotrope ist in den Folgejahren ihrer "Entdeckung" intensiv untersucht worden. Reine sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffnanopartikel sind genau beschrieben. Defizite sind bei der Strukturbeschreibung und Eigenschaften von Strukturen gemischter Hybridisierung gegeben. Für z.B. 'glass-like carbon' finden sich nur zwei genauer spezifizierte Modelle der inneren Struktur: Eines aus dem Jahr 1971 und eines aus dem Jahr 2004 [14, 16]; vgl. Abschn. 2.3.3. Diese Arbeit hält sich an die Nomenklatur der INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

⁴In der Literatur der Begriff "Graphen" auch für "mehrlagige Graphene", somit "Graphit" genutzt. Aufgrund der inflationären Nutzung des Begriffes "Graphen" ist daher stets bei Interpretation von wissenschaftlichen Veröffentlichungen (z.B. [32], u.v.m.) zu prüfen, welche Art von Nanopartikeln tatsächlich vorliegen; vgl. dazu IUPAC [33], [34].

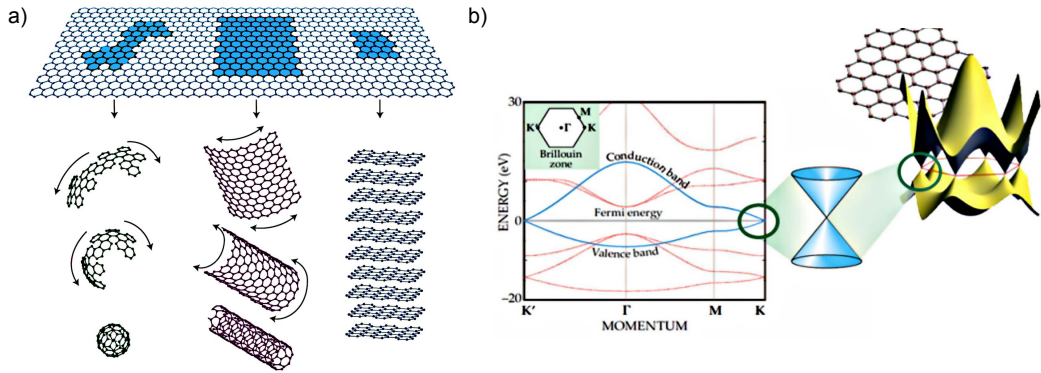


Abb. 2.3: a) Theoretische Abwicklung eines Graphen-Gitters zu Fulleren, SWCNT oder Stapelung zu Graphit. Trotz dieses Lehrbuchschemas sind alle sp^2 -Nanopartikel separat hinsichtlich Synthese u. Eigenschaften zu separieren. b) Bandstruktur des sp^2 -hybridisierten hexagonalen Kohlenstoffgitters als ein Halbleiter mit einer Bandlücke von Null. Quellen: a) [20]^{modifiziert} u. [3].

(IUPAC) [33], um fachlich korrekt Unterscheidungsmerkmale herauszuarbeiten. Die Quelle [53] gibt weitere Definitionen für die korrekte Differenzierung, insbesondere auch von Strukturen gemischter sp^2/sp^3 -Hybridisierung. Typische Defekte in realen Graphenen sind in [54, 55] beschrieben.

2.2 Graphen und Graphen-Derivate

2.2.1 Synthetische sp^2 -hybridisierte Graphene und Derivate: Methoden und Verfügbarkeit

Die Methoden zur Herstellung von Graphen und seinen Derivaten lassen sich in zwei Kategorien einteilen: 'Top-down'-Methoden und 'bottom-up'-Methoden. Die erste Gruppe beinhaltet alle Ansätze zur Vereinzelung via chemischer oder mechanischer Exfoliation. Die zweite Gruppe beinhaltet Synthesen via chemischer Gasphasenabscheidungsprozesse (CVD). Die Synthese von Graphenen ist recht jung, laufend werden neue Methoden eingeführt, dennoch sind einige Review-Artikel verfügbar. Die Quellen [56, 3, 25, 6, 2, 57] aus den Jahren 2009-2012 zeigen die historische Entwicklung seit 2003. Bisher einer der umfangreichsten Artikel zur Synthese von Graphenen und Derivaten ist mit [19] aus dem Jahr 2011 gegeben.

Einführung 'top-down'-Methoden Die mechanische Vereinzelung von Graphen aus natürlichem Graphit lieferte lange die perfektsten Kristallstrukturen. Die sogenannten 'peel-of'-Methoden sind daher für die Grundlagenforschung an Graphenen essentiell. GEIM und NOVOSELOV führten die sogenannte 'scotch-tape'-Methode [23] ein. Die Abscherung einzelner Graphenlagen via eines AFM-Cantilever [6, 56, 58] ist ebenfalls verbreitet. Quantitativ sind 'peel-of'-Methoden nicht für eine technologische Nutzung geeignet.

Die nass-chemischen Methoden zur Separation von Graphen erfolgen meist auf Einsatz von Säuren. Die ursprüngliche sp^2 -Hybridisierung des natürlichen Graphits wird meist zerstört. Eine sp^3 -Hybridisierung mit Seitengruppen aus Sauerstoff (Graphenoxid, üblich) oder Wasserstoff (Graphan, seltener) wird erzeugt. Durch die Seitengruppen lassen sich die Abstände der Ebenen so vergrößern, dass eine Vereinzelung via mechanischer und/oder thermischer Methoden möglich ist. Mit mineralischem

Graphit kann so eine Produktion in großen Maßstäben ermöglicht werden. Die lateralen Ausdehnungen der Partikel (G, GO, GH) sind auf die Größen der Flakes vom jeweiligen natürlichen Graphit beschränkt⁵ [56]. Bekannteste nass-chemische Methoden sind folgende: die Hummer- [59] (1958), die Brodie- [10] (1859) und die Stauden-Mairer-Methode [56, 60]. Jede Methode weist dabei charakteristische Verhältnisse C:O:H auf. Bereits 1969 wurden die C:O:H Verhältnisse von H.P. BOEHM charakterisiert; die Werte sind unverändert noch gültig [13].

Die sp^2 -Hybridisierung wird durch die Seitengruppen massiv gestört, ein Großteil der elektrischen Eigenschaften des Graphens geht verloren. Eine Vielzahl von Verfahren soll es ermöglichen die Eigenschaften - insbesondere die elektrische Leitfähigkeit - wiederherzustellen [3, 25, 56, 58, 6, 54] (2010). Für die Aufbereitung von GO sind meist komplexe Abfolgen aus Reduktions- und Filtrations- und Waschprozessen nötig. Mit modernen Methoden kann das GO typische C:O-Verhältnis von 2:1 auf 12:1 erhöht werden [56, 3]. Aufbereitete GOs werden als 'reduced graphenoxides' (r-GOs) bezeichnet. Eine Korrelation zwischen entfernten Sauerstoffseitengruppen und der sich erholenden elektrischen Leitfähigkeit ist z.B. in folgenden Arbeiten zu finden: Wu et al. [61] (2009) und teilweise in [32, 62]). Eine Übersicht der vielfältigen Derivate des Graphens, die aus chemischen Methoden resultieren, ist in folgenden Artikeln gegeben: [56, 3]. GOs eignen sich für die rein mechanische Verstärkung, wie z.B. Erhöhung von UTS, des E-Moduls oder der Rissablenkung in PNCs, da die mechanischen Eigenschaften durch Gitterbaufehler weit weniger beeinträchtigt werden als die elektr. Leitung [63, 64]. Aus der vorangegangenen Forschung über CNT-PNCs ist bekannt, dass Seitengruppen die Interaktion zu polymerer Matrix verbessern können [65, 45, 66, 28]. Die gemischte sp^2/sp^3 -Hybridisierung von GOs wird teilweise in der Optik [67] oder für Katalysatoren [57] genutzt.

Die 'graphene nanoribbons' (GNR) sind der Gruppe der nasschemisch-hergestellten Derivate zuzuordnen. CNTs werden als Ausgangsmaterial genutzt und entlang der Achsen durch geeignete chemische 'unzipping'-Methoden [43, 45, 68] aufgetrennt. Es resultieren schmale Bänder mit gemischter sp^2/sp^3 -Hybridisierung. Die Vereinzelnung via sogenannter 'arc-discharge'-Methoden gehört zur Hauptgruppe der 'top-down'-Methoden. 'Arc-discharge'-Methoden liefern, ausgehend von natürlichem Graphit, teils hohe Strukturqualitäten. Die Produkte werden meist als 'graphene nanoplatelets' (GNP) bezeichnet [69, 61, 70].

'Top-down'-Methoden besitzen ein hohes Potential zur großindustriellen Produktion. Teilweise war und ist man der Auffassung, dass eine Nutzung von funktionalisierten Derivaten in vielen Anwendungen unausweichlich sei [71, 72] (2008, 2010). Eine jüngere Arbeit aus dem Jahr 2014 könnte die Skalierbarkeit der 'top-down'-Methoden nachhaltig beeinflussen: PATEON, COLEMAN et al. stellen in [73] eine Methode vor, die eine Exfoliation von Graphenen aus Graphit ohne Oxidation ermöglicht. Die Produktionsrate von $m/t > 0,4 \text{ g h}^{-1}$ mit hoher struktureller Qualität ($I_D/I_G < 0,65$) war bis 2014 nicht umsetzbar [73].

Die Entwicklung von 'top-down'-Methoden resultiert in einer großen Vielfalt an verschiedenen Partikeln. Eine Richtlinie für eine einheitliche Nomenklatur wurde von WICKS et al. im Jahr 2014 vorgeschlagen; vgl. Abb. 2.4.

Zusammenfassend liefern die 'top-down'-Methoden oft nur geringe bis mittlere Strukturqualitäten. Für die spätere Beurteilung der CNTs und des AGs dieser Arbeit sind folgend typische Leitfähigkeiten

⁵Laterale Ausdehnung* natürlicher 'flakes': selten <1 μm , oft 5-40 μm , selten >100 μm , max. 500 μm (*Schätzung aufgrund Literatur).

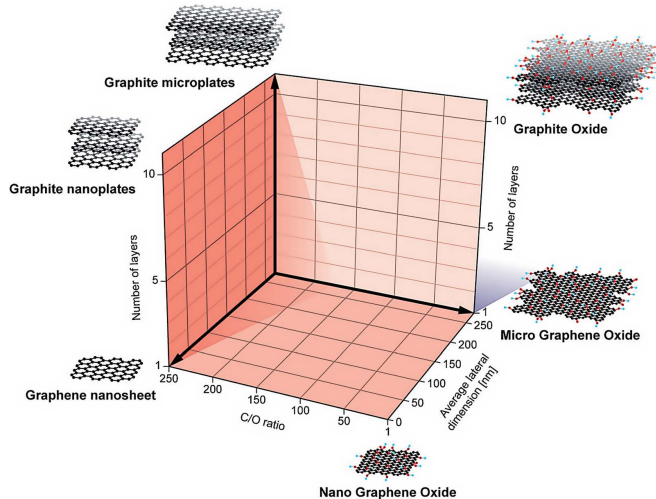


Abb. 2.4: Bezeichnungen für Graphen-Derivate, die via 'top-down'-Methoden aus natürlichem Graphit gewonnen werden können. Die Kriterien für die hier gezeigte Nomenklatur sind: C/O-Verhältnis, laterale Größe und Anzahl der Lagen. Der Vorschlag zur Nomenklatur entstammt dem Essay von Wick et. al "Classification Framework for Graphene-Based Materials" [34] aus 2014. Für andere chem./physik. Unterscheidungskriterien: siehe IUPAC-Definitionen [33]. Quelle: [34].

und TGA-Daten gelistet, die dem oberen Spektrum an Qualitäten zuzuordnen sind; vgl. [61]:

- konventionelle chemisch/thermische Exfoliation: $\sigma = 8000 \text{ S/m}$, $T_{decomp} \approx 507 \text{ °C}$ [61]
- arc-discharge, normal: $\sigma = 2 \cdot 10^4 \text{ S/m}$, $T_{decomp} \approx 525 \text{ °C}$ [61]
- arc-discharge, mit in situ H_2 -Reduktion: $\sigma = 2 \cdot 10^5 \text{ S/m}$, $T_{decomp} \approx 601 \text{ °C}$ [61]

Einführung 'bottom-up'-Methoden (CVD) Die 'bottom-up'-Methoden basieren auf epitaktischem Wachstum von hexagonalen, sp^2 -hybridisierten Graphenlagen auf Oberflächen von Metallen, Metallcarbiden oder der Zersetzung von Metallcarbiden. Bereits im Jahr 1969 wurde beobachtet, dass organische Gase von Platin-Substraten absorbiert und als Graphit ausgeschieden werden können [25]. Zeitlich folgend wurden die Elemente Ni, Pd und Co als geeignete Substrate identifiziert [25]. Heutige CVD-Methoden ermöglichen es Graphene mit lateralen Abmaßen im cm^2 -Maßstab zu erzeugen. Vorwiegend werden die Elemente Cu, Ni, Pt und Co genutzt, seltener auch Ru, Ir und Ti. Eine umfassende Übersicht ist in [6] aus dem Jahr 2010 gegeben. Folgende Aspekte sind von Interesse: maximale kohärent zusammenhängende Bereiche, Kontrolle über die Anzahl der Graphitebenen [6]. Metallcarbide, wie z.B. TiC, TaC und SiC, werden nur in einzelnen Arbeiten als CVD-Substrate genutzt [74, 19, 6]. Bisher bekannte Mechanismen der Abscheidung von Graphenen auf Übergangsmetallen werden in dem Artikel [75] aus dem Jahr 2015 behandelt. Im Falle der Nutzung von Metallcarbiden wird vermutet, dass neben den zugeführten Kohlenwasserstoffen diese Substrate selber als Kohlenstoffquelle dienen können. Beispielsweise wird für SiC eine Sublimation von Si und die Anreicherung von C-Atomen sowie deren Reorganisation zu hexagonalen Gitter an der Oberfläche bei niedrigen Umgebungsdrücken und hohen Temperaturen berichtet [19, 6]. Substrate aus Ni und Cu scheinen sich in den letzten 5 Jahren vermehrt durchzusetzen, da sie hohe Strukturqualitäten für Graphit und Graphene bieten [76, 77, 78, 79].

CVD-Graphene wiesen oftmals geringere Strukturqualitäten als Graphene aus mechanisch exfolier-

tem Graphit auf. Seit 2009 sind große Fortschritte gemacht worden die lateralen Ausdehnungen und Qualitäten von CVD-Graphenen zu erhöhen. Wichtige Erfolge sind i.a. folgende Arbeiten: [76, 80, 81]. Im Jahr 2010 gelang es erstmals hoch-kristalline 'few-layered' und 'mono-layered' Graphene in einem 'roll-to-roll'-Herstellungsprozess mit Abmessungen von 30 Zoll Diagonale herzustellen [79].

Für 3D-Strukturen aus Graphenen via CVD-Verfahren sind bisher wenige Verfahren verfügbar. Die Synthese auf Ni-Nanodrähten ($d = 70$ nm) [82] (2010) und sphärischen Ni-Nanopartikeln [83, 84, 85] (2009, 2010) gehören zu den ersten nicht-planaren Strukturen. Im Jahr 2011 wurden von CHEN et al. in [86] erstmals makroskopische 3D-Strukturen auf Ni-Schwämmen synthetisiert. Erstmals wurden solche kovalent vernetzten 3D-Graphene, synthetisiert auf Ni-Schwämmen, von SUN et al. in PNCs genutzt [87].

2.2.2 Anwendungen Graphene

Im Fokus der funktionalen Nutzung von Graphen stehen die hohe spezifische Oberfläche von theoretisch $A/m = 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [27, 28], die Impermeabilität für sämtliche Gase und Ionen, die hohe elektrische Leitfähigkeit und die hohe chemische Stabilität. Aufgrund der Eigenschaftskombination liegt ein Besonderer Fokus auf der Nutzung als Elektrodenmaterial im Bereich der Kondensatoren [42, 88, 27, 89, 90] und Batterien [83, 91, 85]. Anwendungen als elektrochemisches Sensormaterial, zur Gasspeicherung und Biosensorik [92, 93, 88, 2, 25] und des 'thermal managements' [94, 95] werden erforscht. Weitere wichtige Forschungsbereiche mit direkter Nutzung von Graphenen sind: Mikro-, Optoelektronik und Photonik [67, 96], Feldeffekttransistoren [97, 98, 18] und Photovoltaik [18, 99, 98, 97]. Im Bereich der PNCs wird neben der mechanischen Verstärkung vorwiegend angestrebt die elektrische - und thermische Leitfähigkeit [100, 101, 102, 103] zu nutzen. Ebenso wird die Anwendung für 'EMI-shielding' [104, 105] untersucht.

2.3 Graphen-Derivate: Fortgeschrittene Methoden zur Klassifizierung

Perfekte Strukturen von Graphenen, Graphit und GOs sind hinsichtlich der Struktureigenschaften gut bekannt. Eine umfassende Zusammenstellung wichtigster Charakterisierungsmethoden für CNT, Graphene und alle Kohlenstoffnanopartikel ist in dem Artikel "Characterization methods of carbon nanotubes: a review" von BERLIN, EPROM et al. [106] zu finden. Die neue entdeckte Synthese des Aerographits macht eine Klassifikation des Endproduktes und Zwischenstufen notwendig. Nach der Einführung der Raman-Spektroskopie, werden in diesem Abschnitt vorwiegend Methoden eingeführt, die quantitative Strukturparameter liefern und keine Wissensbasis benötigen. Konkret werden anhand von HRTEM, EELs, SAED, XRD oder TGA real existierende Nanopartikel verglichen.

2.3.1 Maße und Begriffe zur Beschreibung von defektierten Graphit, Graphenen

Für die Vorstellung der Methoden HRTEM, SAED und XRD und teils Raman-Spektroskopie müssen die charakteristischen Längen L_a und L_c des Graphits eingeführt werden.

- L_a steht für 'average in-plane lengths' und beschreibt die mittlere Länge von Graphitebenen strenger Ordnung [107]. L_a sind Abschnitte ohne Punkt-, Liniendefekte oder Zwischenebenen

sprünge. Streng genommen schließt L_a somit gekrümmte Flächen aus. Es sind teils weitere abgeleitete Parameter in Gebrauch, wie z.B. L_{eq} [107] oder L_2 [108] (L_2 : 'average continuous graphene length including distortions'). Begründet werden diese Modifikationen der Bezugslänge L_a damit, dass auch bei gekrümmten oder verdrehten Graphitebenen sich meist der d_{002} -Gitterabstand wenig verändert. Die äußeren Eigenschaften, wie chemische Beständigkeit (TGA) oder elektrische Leitfähigkeit, werden weniger beeinflusst, als die strenge Nutzung von L_a repräsentieren würde. Analog zu der Bezugslänge L_a wird der Begriff 'graphite fringes' verwendet. 'Fringes' sind Bereiche mit kontinuierlichem Verlauf der Graphitebenen ohne Unstetigkeiten, wobei Krümmungen zugelassen sind.

- L_c ist mittlere Dicke regelmäßiger Stapelfolge der Ebenen des Graphits. L_c wird häufig mit 'crystal thickness' oder "Domänen Größe" bezeichnet.
- Der mittlere Abstand der Graphitebenen ist für beide möglichen Stapelfolgen des Graphits gleich und beträgt $d_{002} = 0,334$ nm. Die hexagonale Einheitszelle ergibt sich bei der Abfolge ABAB (stabiler). Die rhomboedrische Einheitszelle ergibt sich bei der Stapelfolge ABCA (instabiler). Jegliche Art von Defekten, wie Seitengruppen, Punkt-/Linien-Defekte, Fremdatome (Dotierung) in den Basalebene erhöhen das d_{002} -spacing; vgl. [107].

Kleine Domänen, d.h. Bereiche paralleler Ebenen, werden auch als "Kristallite" bezeichnet. Synonym finden die Begriffe 'crystallinity' oder 'graphitization' Anwendung in der Literatur. Es wird zwischen Ordnungsgraden 'out-of-plane' und 'in-plane' unterschieden. Etwaige 'in-plane' Gitterbaufehler sind nur durch aberrationskorrigierte TEMs⁶ zu beobachten. 'Fringes' und Gitterebenenabstände lassen sich via moderner HRTEMs quantifizieren. Eine alleinige Zunahme des d_{002} -spacings steht nicht zwangsweise für 'in-plane' Gitterbaufehler, da auch eine Verdrehung der Gitterebenen zueinander den Abstand vergrößert; vgl. z.B. defektfreies turbostratisches Graphit in Abschn. 2.3.3. Die Abb. 2.5 fasst schematisch typische Gitterbaufehler in Graphenen und Derivaten zusammen [3]. Heptagone und Pentagone im hexagonalen Gitter führen zu Krümmungen; vgl. Abb. 2.5a. Treten Heptagone und Pentagone gepaart auf, bezeichnet man dieses als "topologischen Defekt" oder auch 'Stone-Thrower-Wales'-Defekt; vgl. Abb. 2.5b. Fremdatome können gezielt für eine n/p-Dotierung genutzt werden oder treten bei Verunreinigungen auf; vgl. Abb. 2.5c. Sp^3 -Defekte führen zu Fehlstellen im sp^2 -Gitter; vgl. Abb. 2.5d. Auch ohne Defekte führt eine Krümmung des hexagonalen Gitters zu Verschiebungen der Orbitale (vgl. Auswirkungen für chemische Beständigkeit, elektr. Leitfähigkeit); vgl. Abb. 2.5e.

2.3.2 Raman-Spektroskopie: Einführung

Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Stokes- und Anti-Stokes-Effekt. Bei Wechselwirkung der Gitterschwingungen (vgl. Phononen) kann die Energie der Laser Photonen ändern. Bei der Interpretation der Raman-Spektroskopie wird die Intensität reflektierter Laserstrahlung gegenüber der inversen Frequenzverschiebung der reflektierten Strahlung gegenüber der einfallenden Strahlung aufgetragen. Die Frequenzverschiebung wird in Form der Wellenzahl ($1/\Delta\omega$) gegenüber einer normierten Intensität der reflektierten Strahlung ausgewertet. Verbreitetste Laserwellenlängen sind dabei vorwiegend $\lambda = 633$ nm und 512 nm. Die Raman-Spektroskopie ist für die Charakterisierung von Kohlenstoff-

⁶Ca. 500 aberrations-korrigierter TEMS weltweit (Stand 2010). Quelle: <https://www.uni-ulm.de/nawi/physik/archiv/forscherpreis-elektronenmikroskopie.html>.

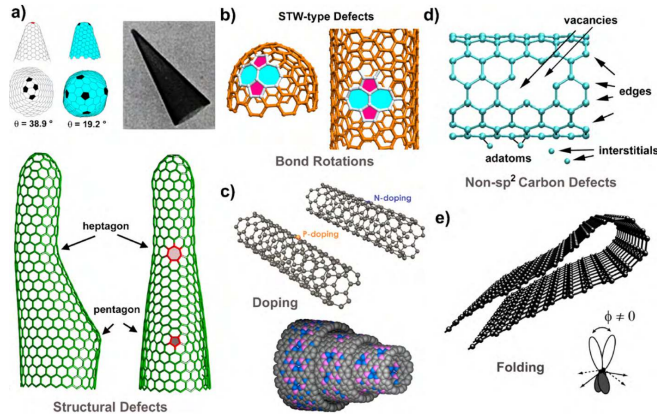


Abb. 2.5: Zusammenfassung von typischen Strukturdefekten in überwiegend sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen. a) Pentagone, Heptagone, b) gepaarte Defekte (Stone-Thrower-Wales), c) Dotierungen, d) Fehlstellen durch nicht- sp^2 -Hybridisierung. Quelle: [3].

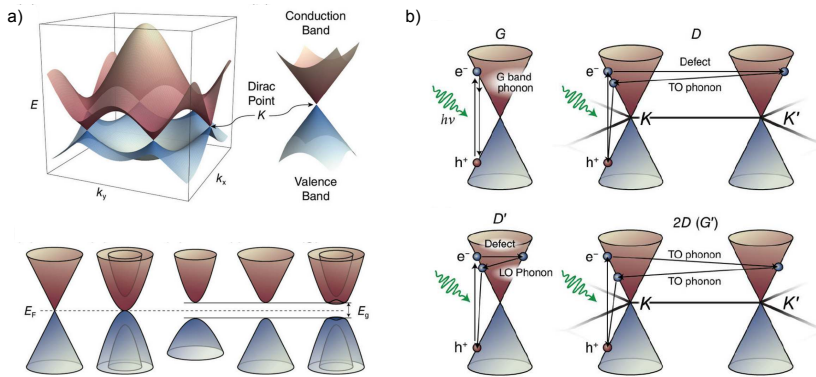


Abb. 2.6: a) Die Eigenschaft Graphens als 'zero-gap' Halbleiter geht mit zunehmender Anzahl der Lagen des Graphens kontinuierlich in die Bandstruktur des Graphits (mit Bandlücke) über. b) Schematisch zur Wechselwirkung von Photonen und Elektronen von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen mit elektromagnetischer Strahlung als Grundlage der Raman-Spektroskopie; die Wechselwirkung ist für die Bänder G, D, D' und G' gezeigt. Quelle: [98].

allotropen sehr verbreitet, da sie weniger aufwändig ist, als quantitative Methoden wie z.B. TEM und XRD.

Im Falle der meisten Graphit-basierten Materialien (Fullerene, SW/MWCNTs, Graphene, Graphenoxide, Graphane) sind die resultierenden Spektren so weit verstanden, dass sich jedem Peak einzelne Effekte, wie z.B. Dehnung des Gitters und spezielle Gitterdefekte zuordnen lassen. Die Peaks in Raman-Spektren werden auch als "Bänder" bezeichnet. Die Methodik ist soweit fortgeschritten, dass für einige Bänder eine Zerlegung in Teilpeaks⁷ erfolgen kann. Deren Intensitäten und Positionen können wiederum gewissen physikalischen und chemischen Struktureffekten zugeordnet werden.

Schematisch ist die Wechselwirkung der Phononen und Photonen beim Stokes- und Anti-Stokes-Effekt in Abb. 2.3.2b gezeigt. Teilweise ist aber auch eine Wechselwirkung der Photonen mit der vorliegenden Bandstruktur des Graphits gegeben; vgl. auch Abb. 2.3.2a für Einfluss der Lagenanzahl Graphen zu Graphit.

In der rein praktischen Anwendung lassen sich mit der Raman-Spektroskopie u.a. folgende Aussagen

⁷Vgl. 'band deconvolution'; Deconvolution: Aufspaltung, mathematisch inverse Operation zur Faltung.

zu Kohlenstoffnanopartikeln machen:

- Anzahl der Lagen von Graphenen, Graphit, CNTs
- Abschätzung Durchmesser von SWCNTs
- Defektdichte innerhalb Graphitebenen u. Anteil von sp^3 -Seitengruppen.
- Dehnungszustand von Kohlenstoffgittern durch Verzerrung und Verspannung von in-Ebenen Bindungsverhältnissen
- Dotierung mit Donatoren, Akzeptoren

Für Materialien eindeutiger sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung lassen sich mit der Raman-Spektroskopie sichere Schlüsse zur vorliegenden Struktur ziehen. Die Raman-Spektroskopie versagt jedoch zunehmend bei der Klassifikation von Strukturen gemischter sp^2/sp^3 -Hybridisierung und/oder lokalen Gitterkrümmungen und/oder freien 'graphen edges'. Diese Korrelation von solchen Abweichungen mit XRD, TEM, SAEDs sind aktueller Forschungsinhalt. In der Praxis kann das einfache "Qualitätsmerkmals" des I_D/I_G -Bandverhältnis nicht immer verlässliche Aussagen zu daher defektierten Strukturen kiefen. Oftmals wird aufgrund des I_D/I_G -Bandverhältnis die tatsächliche Strukturqualität (XRD, TEM) und die resultierenden Eigenschaften (chemische Stabilität via TGA, elektr. Leitfähigkeit) unterschätzt; vgl. Anhang 7.1. Die Grenzen der Raman-Spektroskopie sind im Anhang 7.1 aufgezeigt. Im Folgenden können nur wichtigste Arbeiten genannt werden.

2.3.3 Nicht-ideale Kohlenstoffgitter: Einordnung via Raman, XRD, HRTEM, EELS und TGA

Raman-Studien zu gemischten sp^2/sp^3 -Strukturen Die Quelle "Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra" von LAROCHE et al. aus 2010 korreliert Raman-Spektren mit via TEM ermittelten Strukturparametern L_a und L_{eq} [107]. 'Fringes' von kommerzieller CBs verschiedener Graphitisierungen werden mit Raman-Spektren verglichen, um den Einfluss lokaler Krümmungen zu untersuchen [107]; vgl. auch Abb. 2.7. In der Arbeit [109] aus dem Jahr 2007 untersuchen FERRARI et al. den Einfluss verschiedener Graphitisierungsgrade auf resultierende Spektren in Raman-Spektren (kein TEM). Eine der bisher detailliertesten Studien zur Einordnung von gemischten sp^2/sp^3 -Strukturen via Raman-Spektroskopie ist mit dem Artikel "Diamond-like carbon" von J. ROBERTSON aus dem Jahr 2002 gegeben [110]. In genannter Quelle werden bis dato vorhandene Arbeiten von FERRARI⁸, DRESSSELHAUS an gemischten sp^2/sp^3 -Strukturen schematisch zusammengefasst; vgl. Abb. 2.8.

⁸Vgl. u.a. [111].

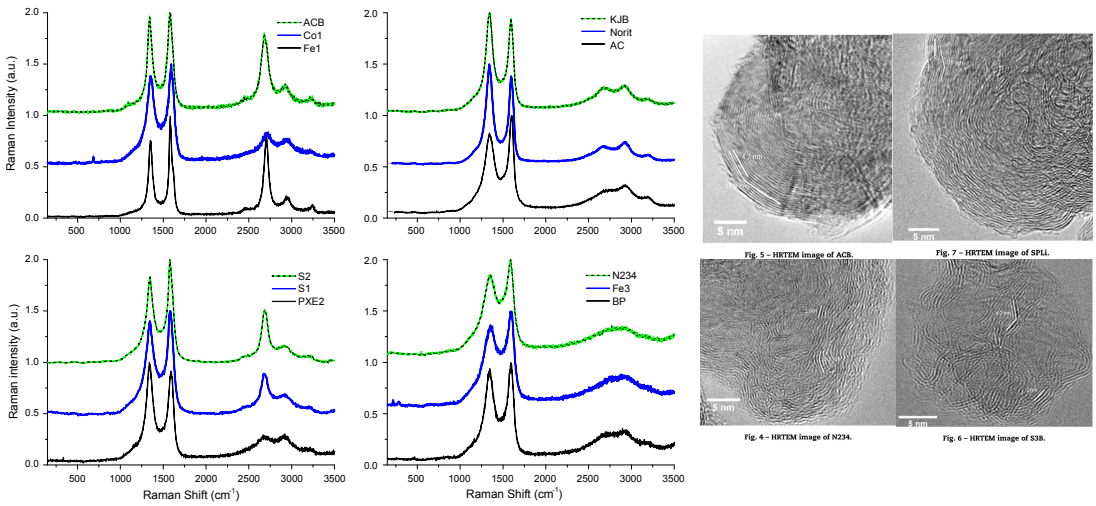


Abb. 2.7: Zusammenstellung aus [107] über die Suche nach 'spectral indicators' für die Raman-Spektroskopie an imperfekten Kohlenstoffstrukturen. Mit 'spectral indicators' (hier über Regeln zur Ableitung von Parametern L_a bzw. L_{eq}) wird eine Korrelation von quantitativ bestimmten Gitterparametern und -defekten zu den Bändern der Raman-Spektroskopie angestrebt. a) Raman-Spektren verschiedener CBs, die alle eine hohe Graphitisierung besitzen; vgl. insbesondere G'-Band. b) HRTEM-Aufnahmen dienen in [107] der quantitativen Bestimmung der 'fringes' (Längen, Krümmungen u. Abstände). Quelle: [107].

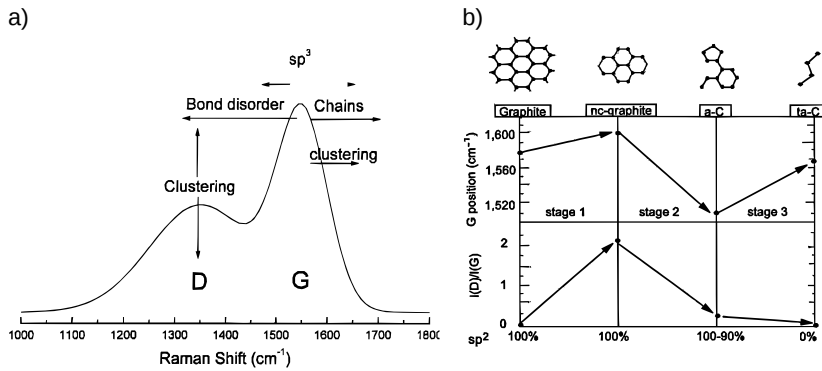


Abb. 2.8: Die Quelle J. ROBERTSON [110] (2002) der wenigen Arbeiten, die Übersicht über verschiedene Methoden zur Klassifikation von 'nanocarbons' anhand der sp^2/sp^3 -Bindungsanteile gibt. a) Schematische Zusammenfassung bisherigen Wissens, wie zunehmende Anteile einer sp^3 -Hybridisierung (und andere Strukturdefekte) Raman-Spektren qualitativ beeinflussen. b) Schematische Zusammenfassung der Verschiebung des G-Bandes und der Veränderung des Verhältnisses I_D/I_G bei zunehmender Abweichung vom idealen Graphitgitter: "stage1" Übergang vom idealen Graphit zu Graphit mit kleinen Kristallgrößen ("nc-graphite", nanocrystalline graphite; d_{002} -spacing: const; jedoch Reduktion 'in-plane' Parameter L_a); "stage2": Übergang von 'nc-graphite' zu amorphem Kohlenstoff (a-C), d.h. Aufhebung der strengen aromatischen Ringstruktur; "stage3": Übergang von sp^2 -hybridisierten a-C zu sp^3 -hybridisierten 'a-C'. Quelle: [111].

Nicht-ideale sp^2 -Strukturen und 'glass-like carbon' 'Carbon black' und C-Fasern sind Beispiele für Strukturen, die aus nicht-kontinuierlichen 'fringes' aufgebaut sind. Die Abb. 2.3.3 zeigt den inneren Aufbau verschiedener Graphit-basierter Materialien mit sp^2 -Hybridisierung, die nicht-kontinuierliche Ebenen enthalten. Einige der sp^2 -Kohlenstoffe sind in der Modellbildung kaum bekannt; vgl. 'glass-like carbon'⁹. Das ternäre Diagramm in Abb. 2.10 gibt Übersicht über bisher bekannter gemischten Strukturen aus den Hybridisierungszuständen sp^1 , sp^2 und sp^3 .

'glass-like carbon': 'Glass-like carbon'¹⁰ wird meist mit dem JENKING-KUWAMARA-Modell beschrieben. Nach diesem Modell liegt eine komplexe dreidimensionale Durchdringung aus bandartigen Graphitstrukturen [14] (1971) vor. Die Modellbildung ist auch nach Jahrzehnten¹¹ nicht abgesichert. Nach der Quelle [112] scheint mit einem britischen Patent im Jahr 1961 und einem ersten Konferenzbeitrag im Jahr 1963 zum erste Mal das 'glass-like carbon' von anderen Kohlenstoffen unterschieden zu werden. Bereits 1969 waren zumindest vier kommerzielle Hersteller etabliert [112]. HARRIS postuliert in 2005 in einem neuen Strukturmodell, dass 'glass-like carbon' etwaig aus teilweise gekrümmten, Fulleren-ähnlichen Fragmenten bestehen könnte [16]. Dieses ließe erklären, warum die meisten 'glass-like carbons' nicht bei hohen Temperaturen nachgraphitisieren. Die IUPAC definiert¹² 'glass-like carbon' als: 'non-graphitizable carbon', das klar von amorphem Kohlenstoff unterschieden wird: "glass-like carbon cannot be described as amorphous carbon because it consists of two-dimensional structural elements and does not exhibit 'dangling' bonds" [33].

Qualitativ lassen sich die Eigenschaften von 'glass-like carbons' im Vergleich zu Graphit wie folgt beschreiben: Geringe Gas- und Flüssigkeitsabsorption, geringe Verformbarkeit und hohe Härte. Eine Veränderung dieser Eigenschaften (vgl. Nachgraphitisierung) tritt auch bei hohen Temperaturen bis ca. $T = 2000\text{ °C}$ nicht auf.

In der Forschungsliteratur sind kaum Materialdaten für 'glass-like carbons' verfügbar, obwohl sie seit den 1960'er Jahren in Nischenanwendungen (Schmelztiegel, Hochtemperaturelektroden, Raumfahrt) genutzt werden. Für die Zusammenstellung von Materialdaten muss auf Datenblätter kommerzieller Produkte zurückgegriffen werden. Hohe Härte, vorhandene elektrische Leitfähigkeit, niedrige thermische Expansion, hohe chemische -, thermische und abrasive Beständigkeit zeichnen 'glass-like carbons' aus; vgl. Tabelle. 2.1. Typische Materialkennwerte lassen sich wie folgt zusammenfassen: $\rho \approx 1,53\text{-}1,55\text{ g cm}^{-3}$, $E \approx 23\text{-}30\text{ GPa}$, Härte: 127 Shore, elektr. Leitfähigkeit $\sigma \approx 2\text{-}3 \cdot 10^4\text{ Sm}^{-1}$, thermische Leitfähigkeit u. - Ausdehnungskoeffizient: $\lambda \approx 6\text{-}7\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ bzw. $\alpha \approx 2,0\text{-}3,7 \cdot 10^{-6}\text{ °C}^{-1}$.

'Glass-like carbons' sind ein Beispiel für eine der zentralen Fragestellungen der Forschung über Kohlenstoffe: Welche Strukturen graphitisieren bei hohen Temperaturen, welche nicht? Bereits in den 1950'er Jahren vermutete ROSALIND FRANKLIN einen Einfluss von freiem Volumen und der gegenseitigen Behinderung benachbarter Elemente [11, 12, 15]. Neben dem Artikel aus 2005 [15] zeigt der Artikel [15] von HARRIS in 2001 (Zusammenfassung der Leistungen von ROSALIND FRANKLIN), wie sich diese Fragestellung über Jahrzehnte für verschiedene Strukturen (z.B. pyrolitische Graphite, C-Fasern) in der Forschung erstreckt.

⁹"Graphene" im Titel n>73000 Artikel; "glass-like Carbon" n \approx 125; Bei Beinhaltung angrenzender Bezeichnungen "glassy carbon", "vitreous carbon" n \approx 6000. Suche via Google Scholar April 2014.

¹⁰'Glass-like carbon' ist auch bekannt unter 'glassy carbon' (Markenname) oder 'vitreous carbon'; vgl. IUPAC [33].

¹¹Arbeiten zu 'glass-like carbon': ca. nur 161 Veröffentlichungen seit 1961 (Google-Scholar Suche 27.10.2014). Zum Großteil nur zum Aspekt der Anwendung als Heizelement.

¹²Definitionen: siehe neben letzten Beschluss der IUPAC aus 1995 [33] auch aktuellere Datenbank: <http://goldbook.iupac.org/G02639.html> (<http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.G02639>).

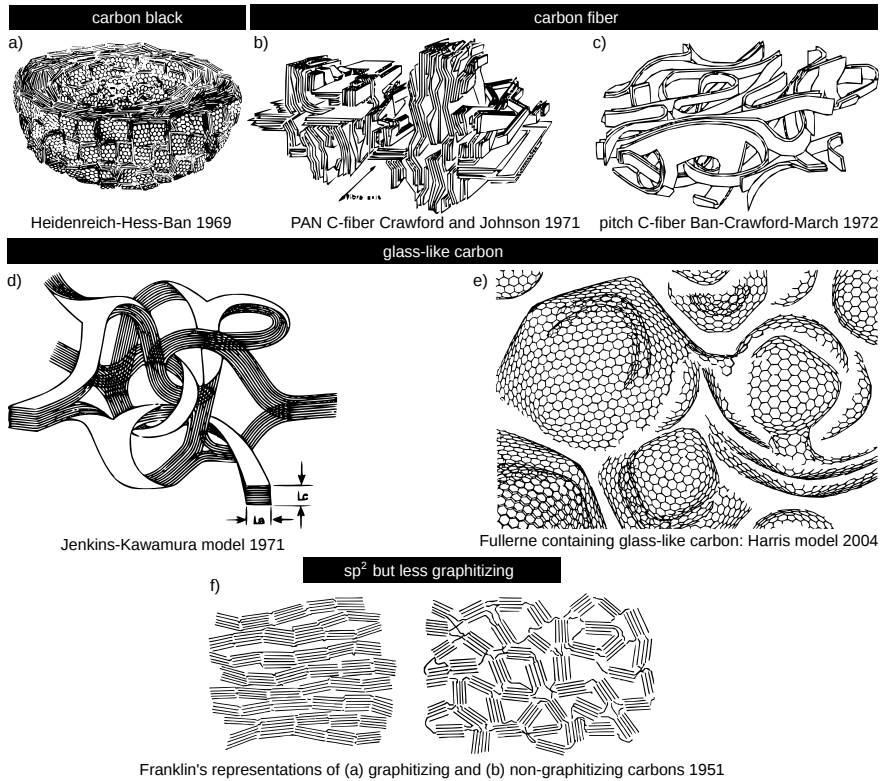


Abb. 2.9: Auswahl von Modellen zum Aufbau einiger sp²-Kohlenstoffe, die aus graphitischen Elementen konstituieren. a) HEIDENREICH-HESS-BAN Modell für den Aufbau von sphärischem 'carbon black' (dt. "Leitfähigkeitsruß") mit hoher Graphitisierung. b) CRAWFORD UND JOHNSON Modell für PAN-basierte C-Fasern (hohe Graphitisierung, hohe Packungsdichte, große kohärente Ebenen). c) BAN-CRAWFORD-MARCH Modell für Pech-basierte C-Fasern. Die Morphologie des Modells ähnelt einigen Modellvorstellungen für 'glass-like carbons'. d-e) Zwei Modelle zur bisher nicht final geklärten Morphologie von 'glass-like carbon'. d) Das JENKINS-KUWAMURA-Modell ist weit akzeptiert. e) Das HARRIS-Modell aus 2004 für 'glass-like carbons' zeigt Fulleren-ähnliche Elemente, die eine weitere Graphitisierung bei hohen Temperaturen verhindert. f) Bereits 1951 vermutete FRANKLIN eine gegenseitige geometrische Behinderung von graphitischen Elementen als mögliche Ursache einer nicht möglichen Nachgraphitisierbarkeit einiger sp²-Kohlenstoffe [33]. Quelle: [16]^{modifiziert}.

Klassifizierung von Kohlenstoffen anhand der Parameter: Hybridisierung und Graphitisierung Graphitisierungen von PyG, 'glass-like carbons' und a-C via TEM: Amorpher Kohlenstoff (a-C) kann via Definition sp²- und sp³-Hybridisierungen aufweisen und einen geringen Anteil an geordneten aromatischen Ringen besitzen; vgl. [33]. Der Begriff 'glass-like carbon' wird im korrekten Gebrauch nur für vollständig oder größtenteils sp²-hybridisierte Kohlenstoffe verwendet; vgl. [33]. Für die künftige Klassifizierung von finalen Produkten und Zwischenstrukturen der Aerographit-Synthese müssen a priori alle der möglichen Kohlenstoffstrukturen in Betracht gezogen werden; vgl. ternäres Diagramm der Abb. 2.10a. Raman-Spektren von seltenen untersuchten Kohlenstoffstrukturen sind in Abb. 2.10b¹³ zusammengefasst; vgl. [113].

Die Einordnung verschiedener Ordnungszustände anhand TEM-Analysen wird hier anhand der Beispiele PyG, 'glass-like carbon' und CB erläutert; vgl. Abb. 2.13. Abb. 2.11a zeigt ein als 'glass-like carbon' deklariertes Material; vgl. [16]. Das Material wurde bei $T = 1000\text{ °C}$ synthetisiert und zeigt auch $T = 3000\text{ °C}$ (inertter Atmosphäre) eine nur geringe Nachgraphitisierung; vgl. Länge und Paral-

¹³Zur Abb. 2.10a-b: Der Begriff 'glassy carbon' wurde aus der Quelle entnommen und entspricht nicht der IUPAC Definition [33].

Tabelle 2.1: In der Forschungsliteratur sind nur wenige Kennwerte und Charakterisierungen von 'glass-like carbons' zu finden, die Tabelle fasst daher Kennwerte von Herstellern zusammen; Quellen: siehe Hyperlinks.

<i>Glass-like carbons</i>	<i>Nisshinbo Chemicals</i>	<i>HTW Germany</i>		<i>TOKAI CARBON</i>	<i>Hitachi</i>
	<i>AC-140(AC-140S)</i>	<i>SIGRADUR K</i>	<i>SIGRADUR G</i>		
ρ in g/cm ³	1.55	1.54	1.42	1.51	1.53
porosity in %	0	0	0	-	-
E in GPa	30	35	35	-	23
σ in S/m	25000	20000	22222	23809	22727
th. expansion α in 10 ⁻⁶ 1/K	2 – 3.4	3.5	2.6	-	3.7
th. conductivity λ / W/(m K)	6.2	4.6	6.3	5.8	7
hardness	130 HS	340 HV	230 HV	120 HV	127 shore
strength in MPa	200 (bend)	580 (compr.)	480 (compr.)	147 (bend)	150 (bend)
max. temp. inert gas in °C	-	1000	3000	-	-
link to data-sheet	https://www.nisshinbo-chem.co.jp/english/products/carbon/glass.html	http://www.htw-germany.com/technology.php5?lang=en&nav0=2&nav1=16		http://www.tokaicarbon.co.jp/en/products/fin_e_carbon/gc.html	http://www.hitachi-chem.co.jp/english/products/cc/008.html

leisierung der 'fringes' der Abb. 2.11a. Das PyG¹⁴ der Abb. 2.11b wurde thermisch nachbehandelt; vgl. [115]. Es sind bildgebende TEM-Aufnahmen und zugehörige SAEDs gezeigt. In den Beugungsbildern ist mit zunehmender graphitischer Ordnung deutlich die radiale Schärfung der Ebenenreflexe (homogenere Gitterabstände) zu erkennen. Ebenfalls zeigt die Zunahme der tangentialen Schärfe, dass die Textur zugenommen hat. Das heißt, der Übergang von ring- zu sichelartigen Reflexen ist auf die abnehmenden 'plane-to-plane'-Winkelabweichungen zurückzuführen. Als Vergleich zwischen typischen 'fringes' von PyG und 'glass-like carbons' ist in Abb. 2.11c ein CB-Partikel mit hoher Graphitisierung gezeigt; vgl. [16].

Als "Domänen" werden Bereiche bezeichnet, in denen lange 'fringes' parallel verlaufen; vgl. 2.12. Das heißt, dass neben der Länge der 'fringes' die Ordnung in z-Richtung (Stapelordnung der Graphitebenen) betrachtet wird. Domänen eines PyG sind in der HRTEM-Aufnahme der Abb. 2.12a eingezeichnet, vgl. [116]. Die Auswirkungen verschiedener Dömänengrößen auf resultierende radiale Schärfen und Winkelbegrenzungen von SAEDS sind in Abb. 2.12a gezeigt. Man vergleiche zudem die übrigen Beispiele von bildgebenden HRTEM-Aufnahmen und SAEDs der Abb. 2.12a-c. Ein Beispiel einer großen Domäne ist in Abb. 2.12c gezeigt. Das zugehörige SAED belegt zudem, dass die Ebenen geringe 'in-plane' -Winkelabweichungen ("hohe Textur") besitzen; hier $\alpha = \pm 5^\circ$ [16]. Ab Winkelabweichungen vgl. $\alpha < \pm 1^\circ$ können solche PyG als HOPG bezeichnet werden; vgl. [33].

SAEDs von nicht-idealen sp²-Kohlenstoffen: Aus den Reflexen Elektronenbeugung der SAEDs lassen sich sehr lokal (vgl. XRD) Gitterparameter und in-plane Orientierungen der Graphitebenen bestimmen. Besitzen alle Ebenen des durchstrahlten Graphits die gleiche 'in-plane' Orientierung, sind (bei konstanten Bindungsabständen) Punktreflexe zu erkennen. Bei Verdrehung paralleler der Ebenen und großer Anzahl von Ebenen bilden sich Ringreflexe aus. Turbostratische Graphite weisen somit per Definition sichelförmige Reflexe (tangentiale Unschärfe) in SAEDs auf. Die Auswertung der Intensitäten einzelner Reflexe kann bei nicht-turbostratischer Struktur und nur wenigen Lagen genutzt werden, um auch deckungsgleiches 'mono-layered' von 'few-layered graphene' zu unterscheiden; vgl. Methode nach MEYER et al. [24, 119] (2007) und Abb. 2.16c. Sowohl bei XRD und TEM sind die jewei-

¹⁴Hier PyG via Verfahren: CLVI (chemical liquid vaporized infiltration) zwischen 800 °C - 1400 °C und Graphitisierung bei 1900 °C - 2500 °C [115]. Die Bezeichnung "pyrolytisches Graphit" damit nach IUPAC zulässig, da eine CVD-ähnliche Synthese bei Temperaturen zwischen 1000 K-2500 K vorliegt [33].

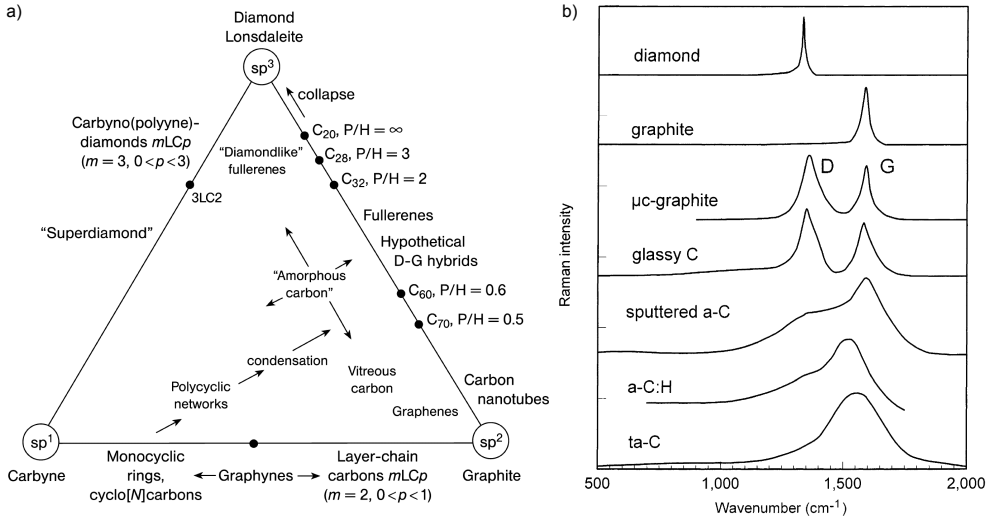


Abb. 2.10: Übersicht über nicht rein sp^2/sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffstrukturen. a) Ternäres Diagramm der Hybridisierungen sp^1 , sp^2 , sp^3 als Übersicht für Kohlenstoffallotrope. b) Idealisierte Raman-Spektren zur Einordnung von "Mischstrukturen". Neben dem sp^3 -hybridisierten Diamant, sind Graphit, defektbehaftetes Graphit, 'glass-like carbon' gezeigt. Bei der Gruppe der amorphen Kohlenstoffe steht hier "a-C" für reinen Kohlenstoff, "a-C:H" für Kohlenstoffe mit H_2 -Anbindung (daher teils sp^3) und "ta-C" für tetragonalen sp^3 -Kohlenstoff (ohne Wasserstoff). Quellen: 2.10a): [114], 2.10b): [110].

ligen Auslöschungs-Regeln zu beachten¹⁵.

Bei Vergleichen von SAEDs zur Beurteilung von Strukturqualitäten im Vergleich zu anderen SAED-Analysen müssen Lagenanzahl der Probe und Blendendurchmesser des TEMs beachtet werden. Eine erhöhte Lagenanzahl erhöht die Wahrscheinlichkeit zueinander verdrehte Ebenen abzubilden. Große Bereiche der Durchstrahlung erhöhen die Wahrscheinlichkeit mehrere Domänen und Gitterbaufehler abzubilden. Homogene Gitterabstände ('in-plane' und 'out-of-plane') äußern sich in hoher radialer Schärfe. Dieses ist in Abb. 2.13a-b gezeigt. Man sieht einen Vergleich von Kohlenstoff niedriger und hoher Graphitisierung via HRTEM-Aufnahmen sowie die radialen Intensitätsverläufe der zugehörigen SAEDs. Für eine detaillierte Einführung in die Korrelation von verschiedenen Ordnungszuständen und lokalen Krümmungen von Kohlenstoffgittern sei die Quelle [121] genannt. Es werden dort SAEDs von Kohlenstofffilmen verschiedener Ordnungszustände mit z.B. folgenden Referenzmaterialien und Simulationen von Beugungsbildern verglichen: Diamant (sp^3), Graphit (sp^2) und Graphen (sp^2) [121]. Durch die örtliche Begrenzung der Beugung eignen sich SAEDs daher im Vergleich zu XRD-Analysen für die Charakterisierung einzelner Partikel und Orte. Dieses ist z.B. für die Aufklärung von Nukleations- und Wachstumsprozessen von hohem Nutzen.

XRD und TEM, an Beispielen der Unterscheidung von Graphen zu Graphenoxid: In der Praxis der Entwicklung neuer nass-chemischer Methoden und CVD-Prozesse, spielt die Unterscheidung von G zu GO eine große Rolle. Bindungsabstände zwischen idealem Graphen und idealem GO unterscheiden sich nur minimal ($\pm 0,5\%$ ¹⁶). Graphit und GO wurden via neuester HRTEM-Analysen auf

¹⁵Bsp. XRD von turbostratischem Graphit: Hier ist zu beachten, dass nach [100] auch bei einer turbostratischen Graphitstruktur mit größeren Textur-Abweichungen $\alpha > 10^\circ$ es zu einer Unterdrückung aller typischen Reflexe des Graphits kommen kann; ausgenommen sind die (002)-, (100)-, (110)-Reflexe [120].

¹⁶Bei sp^3 -Hybridisierung, wie bei GOs und den Graphanen, sind in der Vergangenheit oft Berechnungen von BOUKVALOV und KNATSNELSON zitiert [35] worden. Diese implizieren eine Zunahme C-C-Bindungsabstand auf 0,145 nm [38], [35]. Diese Annahme ist heute mit neueren HRTEM Untersuchungen [38] (2009) widerlegt.

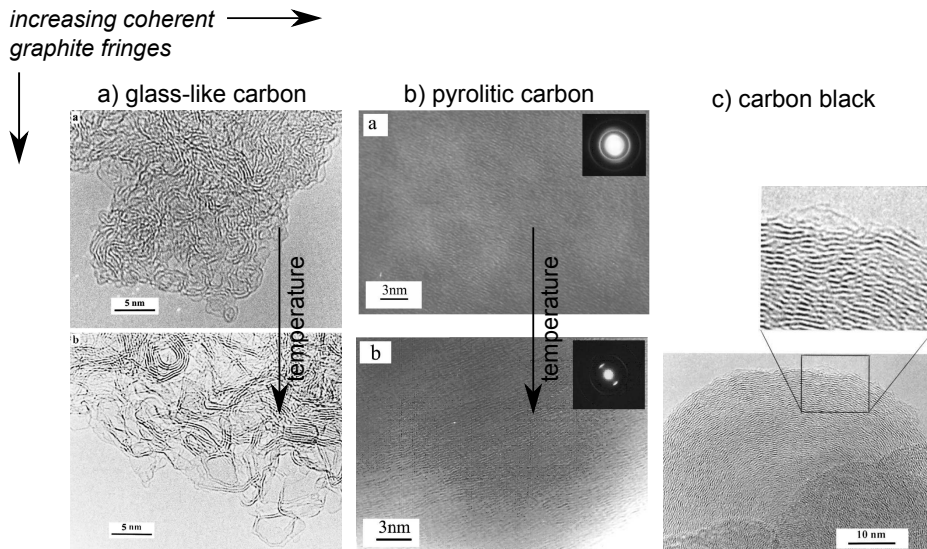


Abb. 2.11: HRTEM-Aufnahmen von verschiedenen Kohlenstoffen zum Aspekt der "Nachgraphitisierbarkeit". a) Zeigt 'fringes' eines Materials, das als 'glass-like carbon' vertrieben wird. Ursprünglich bei $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt, weist das Material auch nach Behandlung bei $T = 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine signifikante Nachgraphitisierung auf. b) Pyrolytisches Graphit 'as produced' und nach thermischer Behandlung bei $T = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigt eine Schärfung der Gitterreflexe in den SAEDs: Homogenere Gitterparameter + vergrößerung der Domänen homogener Textur. c) 'Carbon black'-Partikel hoher Graphitisierung. Im Vergleich zu a) und b) sind lange 'fringes' erkennbar. Quellen: a) [16] b) [115] c)[16]^{teils modifiziert}.

C-C Abstände von $0,1421\text{ nm} \pm 0,0007\text{ nm}$, die Abstände der $1\bar{1}00$ Ebenen auf $0,2131\text{ nm} \pm 0,0010\text{ nm}$ spezifiziert [38] (2009). XRD-Analysen sind für eine genaue Quantifizierung einer Vielzahl von Nanopartikeln geeignet. Planare und rein sp^2 -hybridisierte Graphitstrukturen zeigen scharfe Reflexe bei $0,12\text{ nm}$, $0,18\text{ nm}$ und $0,21\text{ nm}$. Bei sp^3 -Hybridisierung (Diamant) beträgt das d-spacing $0,154\text{ nm}$ [38, 122]. Man beachte bei Auswertung von XRDs und SAEDs unbekannter Strukturen, dass 'in-plane' Bindungsabstände auch durch lokale Krümmungen beeinflusst werden können (vgl. CNTs gegenüber Graphit) [121, 38]. Bekannte Strukturen, wie MWCNTs, Graphit und HOPG dienen oft als Vergleichsstrukturen für die Einordnung von anderen synthetischen Nanopartikeln. Eine Auswahl typische XRD-Spektren sind in den Abb. 2.14-2.15 gezeigt. Die Ordnung der Beispiele aus Abb. 2.15 nimmt in folgender Reihenfolge ab: natürliches Graphit, synthetisches PyG, nass-chemisch hergestelltes "Graphen"¹⁷. Sammlungen von XRD-Messungen zum Vergleich eigener Strukturen finden sich z.B. auch in [61] ('physical arc-discharge'-Exfoliation hoher Ordnung) oder [37] (nass-chemisch hergestelltes GO).

Abhängigkeit der Gitterparameter vom Grad der Oxidation von GOs: Die kovalente Bindung von Sauerstoff bei GO führt zu einer sp^3 -Hybridisierung [13]. Mit zunehmendem Grad der Oxidation nimmt der Abstand der Gitterebenen, das d_{002} -spacing, zu. Für GOs werden meist Werte im Bereich von $d_{002} = 0,65 - 0,77\text{ nm}$ [62], selten bis zu $d_{002} \approx 0,83\text{ nm}$ berichtet [39, 123]. Seit den 1960'er Jahren ist bekannt, dass das d_{002} -spacing von GOs von der jeweiligen Herstellungsmethode abhängig ist. Zudem beeinflusst interkaliertes Wasser bei Herstellung [41, 13] und/oder durch Luftfeuchtigkeit [67] die mittleren Abstände. Minimale d_{002} -spacings von GOs, die via der Brodie- oder Staudenmaier-Methode hergestellt worden sind, wurden von BOEHM auf minimal $d_{002} = 0,592\text{ nm}$ bzw. $0,67\text{ nm}$ be-

¹⁷Bezeichnung im Artikel nicht konform zu IUPAC, da 10-lagig und reich an Defekten.

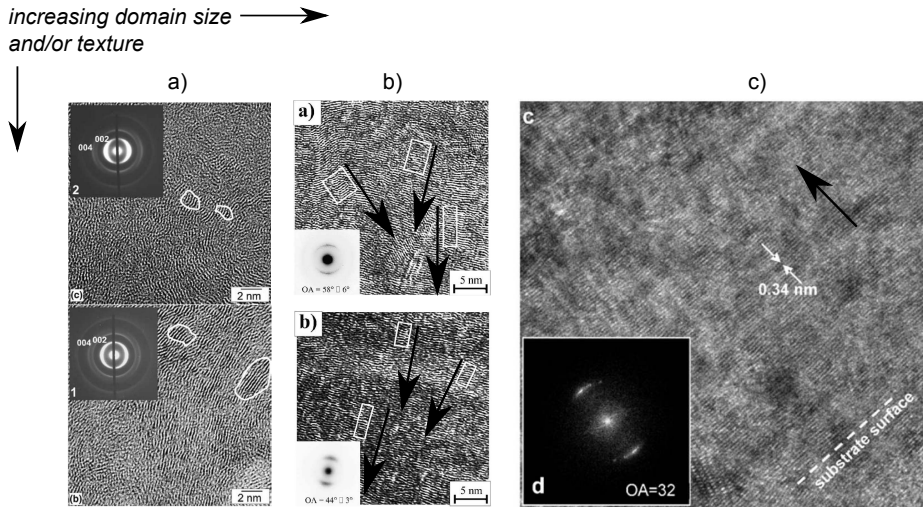


Abb. 2.12: Auswahl an HRTEM-Aufnahmen von verschiedenen Kohlenstoffen zur Verdeutlichung des Begriffs der "Graphit-Domänen" und ihrem Einfluss auf die SAEDs. a) [116] b) [117] c) [118] [33]. Quelle: [16]^{modifiziert}.

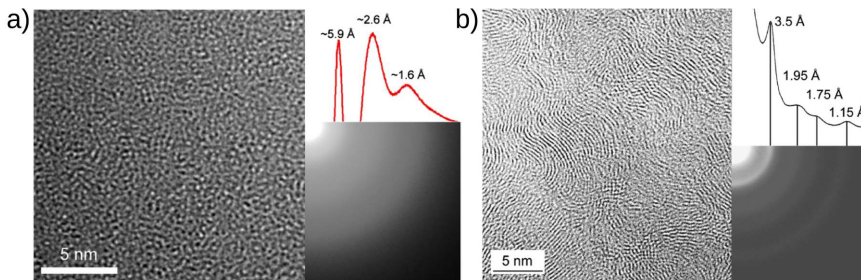


Abb. 2.13: HRTEM-Aufnahmen und SEADs von Kohlenstofffilmen aus Fulleren-ähnlichen/amorphen sp^2 -hybridisierten Clustern [121]. a) Niedrige Graphitisierung: Geringe lokale Ordnung und hohe Krümmungen der 'fringes' führen zu diffusen SAEDs. Die Auswertung der Intensitätsverläufe von SAEDs sind quasi komplementär zu XRD-Analysen (aber sehr lokal) b) Hohe Graphitisierung: Deutlich ist die Schärfung der Beugungsringe im SAEDs und annähernd die Gitterparameter von Graphit zu erkennen. Quelle: [121].

stimmt (Trocknung im Hochvakuum) [13]. Für die Entwicklung von neuen nass-chemischen Methoden zur Exfoliation wird daher das d_{002} -spacing oft als Maß für die Oxidation angegeben. Die Werte des d_{002} -spacings neuer Methoden für GOs variieren stark: z.B. $d_{002} = 0,8 - 0,95 \text{ nm}$ [37] (2010, verbesserte Hummers-Methode), $d_{002} = 0,747 \text{ nm}$ [40] (2009, XRD).

Auch Graphene, die via CVD-hergestellt werden, weisen oft abweichende Gitterparameter durch schwankende Defektdichte auf. Hier kann die Arbeit [78] von KONG, DRESSLHAUS et al. aus 2009 eine Referenz für sehr hohe Strukturqualitäten dienen. Für die 1-8 Layer CVD-Graphene/Graphite wurde der Interlayer-Abstand auf $0,350 \text{ nm} \pm 0,14 \text{ nm}$ und eine 'in-plane' Gitterkonstante von $0,232 \text{ nm} \pm 0,48 \text{ nm}$ bestimmt [78]. Bei CVD-Graphiten kann oftmals eine turbostratische Struktur auftreten. Zueinander verdrehte, jedoch parallele Graphitebenen führen auch ohne Anwesenheit von 'in-plane'-Gitterfehlern zu erhöhten d_{002} -spacings [120]. Sammlungen von XRD-Messungen zu diesem Aspekt sind in den Quellen [120, 124, 125, 126] und in den Quellen [124, 125, 126] gegeben. Wobei die Dissertationsschrift [120] umfangreiches Material für sp^2 -hybridisierte Nanopartikel sammelt. Für nicht rein sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe bietet der Review-Artikel [110] (2002; 153 Seiten) eine der bisher

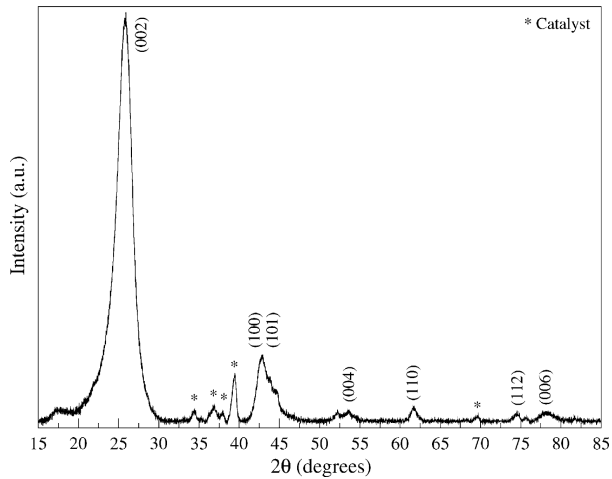


Abb. 2.14: Exemplarisches XRD-Spektrum einer MWCNT. Katalysatorpartikel Co, Ni sind mit “*” markiert. Die (002)-Reflexe entsprechen den Zwischenebenenabständen der Graphitlagen der MWCNTs. Intensität und Breite der (002)-Peaks werden durch die Lagenanzahl, Variation der Zwischenebenenabstände (CNTs: 0,344 nm (ideal) bis 0,36 nm (defektbehaftete CNTs)) und Gitterverzerrungen bestimmt. Im Falle von gekrümmten CNTs sind asymmetrische ‘in-plane’ Gitterreflexe (hk0) zu beobachten. Quelle: [106].

umfassendsten Sammlungen von XRD-Spektren.

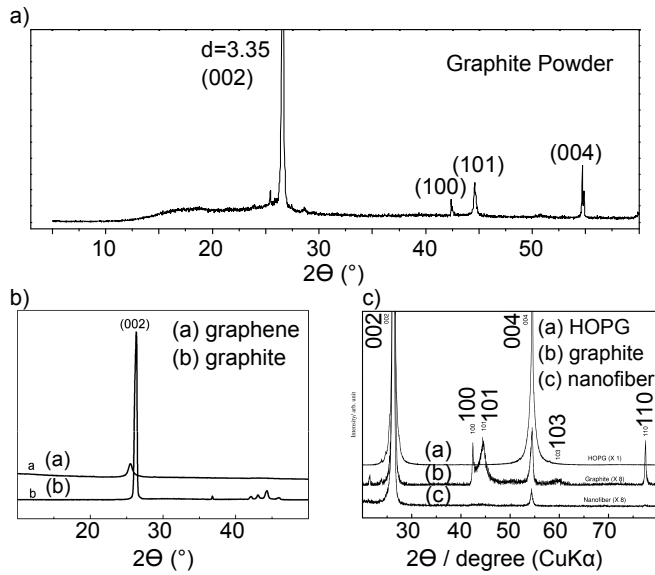


Abb. 2.15: Auswahl von XRD-Spektren von Graphit und diversen Graphit-Derivaten. a) Typisches XRD für Graphit (hohe Qualität, kein D-Band, $T_{Decomp} > 700\text{ °C}$, [127]). b) XRD-Spektrum von mineralischem Graphit und nass-chemisch hergestellten 'graphen nanosheets' (kein Graphen, da Lagen $n \approx 10$, hier: $d \approx 10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$, Herstellung via Hummer-Methode G zu GO + thermische Reduktion zu r-GO). Für die GNS zeigen sich folgende Abweichungen zum Graphit: geringere Intensität des (002)-Peaks (weniger Lagen), Verschiebung und Verbreiterung des (002)-Peaks (durch Erhöhung Abstände + Erhöhung Varianz durch sp^3 -Defekte) [128]. c) XRD von HOPG (Union Carbide Co.), Graphit (Kohle + Graphitisierung bei $T = 3000\text{ °C}$) und einer 'C-Nanofiber' [125]. Deutlich sind beim Graphit die (100)- und (101)-Reflexe erkennbar. Das HOPG besitzt aufgrund der höchsten Graphitisierung die schärfste Ausprägung der (002)- und (004)-Reflexe und den geringsten Abstand der Lagen. Quellen: a) [127] b) [128] c) [125].

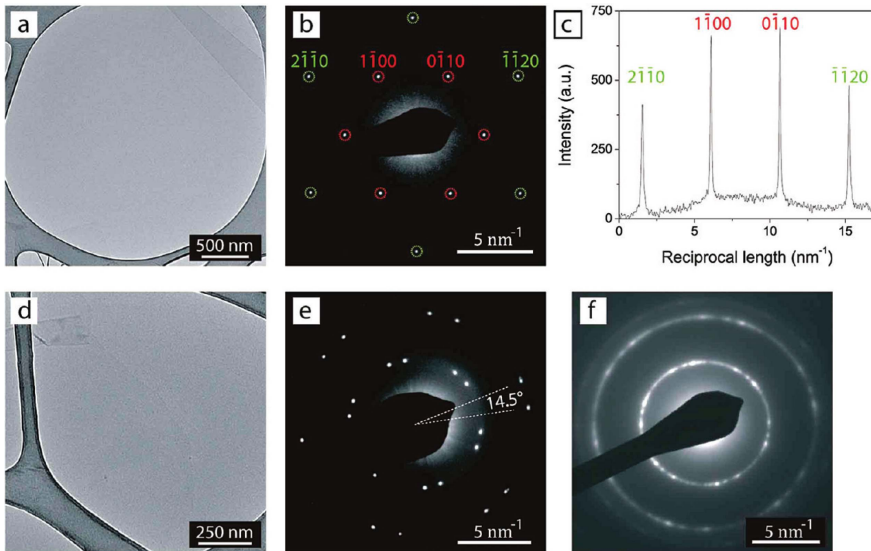


Abb. 2.16: HRTEM-Aufnahmen und SAEDs von Graphitoxid. a) GO auf TEM-Grid mit 'lacey carbon' (dunkel grau). b) SAED zur Identifikation von Gitterebenen und -abstände. c) Die Auswertung der Intensitäten der Beugungsreflexe aus SAEDs um GO von Graphen zu unterscheiden (beide quasi identische 'in-plane' Parameter). GO zeigt gesteigerte $1\bar{1}00$ Reflexe ($l \approx 2 \times l_{Graphen}$). d) GO im Realraum. Zugehörige SAEDs aus e) zeigen, dass zwei verdrehte Einzellagen beobachtet werden. f) Multilagige Graphene oder GOs mit verdrehter Textur der Lagen oder vorhandener Polykristallinität im Aufnahmebereich der SAEDs zeigen ringartige Reflexe; hier: 10-20 Lagen GO, bei einer 'aperture' von $d=600\text{ nm}$. Quelle: [38].

Einordnung der Qualität von Kohlenstoffen via thermischer Stabilität (TGA): Alle Defekte vermindern die thermische und chemische Beständigkeit von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine einfache, jedoch in der Praxis sehr verlässliche Methode für die Qualitätsbestimmung von synthetischen Nanopartikeln. Die Oxidationsbeständigkeit wird durch Aufheizen und Messung des Massenverlustes in synthetischer Luft bestimmt. Abwandlungen sind das Aufheizen in N_2 (amorpher Kohlenstoff) oder H_2 (für GOs). Aufgrund der Anzahl der Methoden, sind besonders für GOs viele TGA-Daten verfügbar. CVD-Graphene besitzen zudem meist höhere Qualitäten und werden in der Literatur bevorzugt via Raman-Spektroskopie, XRD und TEM verglichen.

Bei GOs tritt in Luft i.d.R. ein signifikanter Massenverlust um ca. $T \approx 150-300^\circ C$ auf. Dieses wird der Entfernung von funktionalen sp^3 -Seitengruppen zugeschrieben¹⁸ [120]. Massenverluste bei Temperaturen $T > 300^\circ C$ sind vermehrt auf 'in-plane'-Gitterdefekte zurückzuführen. Bereiche gemischter sp^2/sp^3 -Hybridisierung werden vor Bereichen amorpher sp^2 -Hybridisierung abgebaut. Kristalline sp^2 -Anteile halten größten Temperaturen in oxidierender Atmosphäre stand.

TGA-Kurven von GOs besitzen daher meist zwei Stufen des Massenverlusts über die Temperatur. Die Verläufe sind dabei sehr empfindlich gegenüber dem jeweiligen Ordnungszustand und/oder der Anzahl von Oxidgruppen. Exemplarisch ist dieses in Abb. 2.17a verdeutlicht: Unbehandeltes GO zeigt eine Stufe mit hohem Massenverlust um Temperaturen von ca. $T \approx 200^\circ C$. Anschließend erfolgt eine kontinuierliche Degradation. Die Stufe um $T \approx 200^\circ C$ ist bei den r-GOs deutlich geringer. In Abb. 2.17a werden hierbei r-GOs, die auf zwei verschiedenen Methoden zur chemischen Reduktion basieren, verglichen. Abb. 2.17b zeigt GOs, die via verschiedener nass-chemischer Methoden hergestellt worden sind [129].

Moderne CVD-Graphene können teils Temperaturen von $800^\circ C$ ohne signifikanten Massenverlust in Luft widerstehen; vgl. z.B. CHENG et al. [84] (2010, CVD-Graphene auf Ni.). Der Großteil heutiger CVD-Graphene [84, 61] weist jedoch geringere Oxidationsbeständigkeiten um Temperaturen von $T \approx 600^\circ C$ auf. Diese Temperaturbereiche sind vergleichbar mit MWCNTs heute üblicher CVD-Synthesen; vgl. Abb. 4.11.

¹⁸Bei TGA von GOs muss zudem etwaig interkaliertes Wasser beachtet bzw. durch Vorbehandlung ausgeschlossen werden [41].

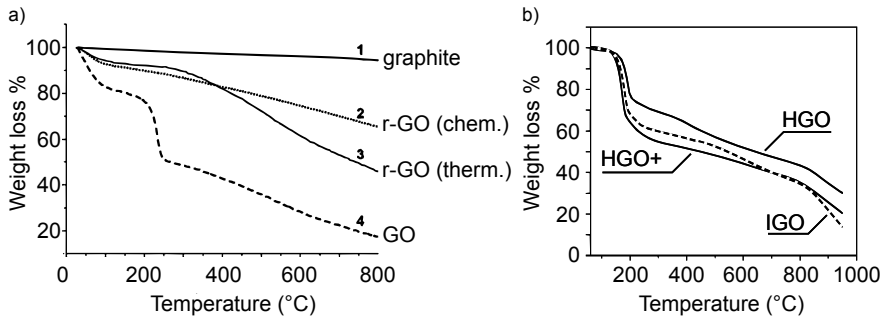


Abb. 2.17: TGA verschiedener Graphit-Derivate in synthetischer Luft. a) Graphit dieser Quelle zeigt keinen signifikanten Massenverlust bis $T = 800^\circ\text{C}$. Es sind neben GO die Verläufe von zwei r-GOs gezeigt. Der Masseverlust von GO bei $T \approx 100^\circ\text{C}$ ist auf interkaliertes Wasser, der Verlust um $T \approx 150 - 300^\circ\text{C}$ vorwiegend auf die Entfernung der sp^3 -Seitengruppen zurückzuführen. Diese r-GOs aus [129] gehören zu den qualitativ besten Beispielen von r-GOs. b) Verschiedene nass-chemische Verfahren zur Herstellung von GOs im Vergleich: "HGO" klassische Hummer Methode und zwei modifizierte Hummer Methoden: "IGO", "HGO+" [37]. Ziel der Arbeit [37] war es eine hohe Oxidation zu erreichen, um eine Vereinzelnung ausgehend von Graphit zu ermöglichen. Quellen: a) [129] b) [37].

2.4 Gerichtete hoch gefüllte CNT-basierte Polymernanokomposite (APNCs)

Stand der Forschung: CNT-basierte PNCs auf Basis von dispergierten CNTs sind seit Mitte der 1990'er Jahre Gegenstand umfangreicher Forschung¹⁹. CNT-basierte PNCs mit strenger Ausrichtung und hohen Füllgraden werden erst seit ca. 2008²⁰ untersucht. Folgend sind wichtige Stufen der Entwicklung zusammengefasst.

Für PNCs mit dispergierten CNTs, meist mit Füllgraden $\Phi < 1$ wt.%, lassen sich bei Duromeren nur marginale Verbesserungen des E-Moduls erreichen. Die Steigerungen bewegen sich typischer Weise im einstelligen oder maximal zweistelligen Prozentbereich; vgl. Review-Artikel [65, 131]. Bei "weichen" Polymersystemen können die Steigerungen größer ausfallen; vgl. z.B. [65] (PVA-Matrix: $E_{\text{CNT-PNC}}/E_{\text{Matrix}} \approx 3,5$). Die elektrischen Leitfähigkeiten dispergierter CNT-PNCs sind ausreichend für Antistatik- oder Sensoranwendungen (via Piezoresistivität) aber meist beschränkt auf ca. $\sigma \approx 10^{-3}-10^1 \text{S/m}$ [1]. Hoch gefüllte APNCs hingegen ermöglichen eine Vervielfachung von E-Modul, UTS und elektr. Leitfähigkeiten [132]. Wissenschaftlich bieten APNCs durch ihre anisotrope Einbettung von CNTs die Möglichkeit, Mechanismen für mechanische Verstärkung und elektr. Leitung, die sich in dispergierten CNT-PNCs überlagern, zu separieren.

APNCs: Methoden zur Herstellung: Für die Herstellung von APNCs mit strenger Ausrichtung von CNTs und hohen Füllgraden an CNTs existieren bisher nur wenige Methoden. Ausrichtungen in E-Feldern bieten i.d.R. geringe Winkeltreue der axialen CNT-Ausrichtung. Seit 2008 wurden verschiedene Ansätze zur mechanischen Ausrichtung von CNTs eingeführt: Das sogenannte 'domino-push'-Verfahren von LUI, WANG et al. im Jahr 2008 [133], gefolgt von einem 'shear-press'-Verfahren von BRADFORD in 2010 [134]. Beide Verfahren erlauben eine Umorientierung von vertikal-aufgewachsenen CNT-Arrays zu CNT-Buckypapern. Diese Buckypaper besitzen eine nahezu uni-direktionale Ausrichtung der CNTs. Van-der-Waals-Wechselwirkung der CNTs, mechanischer Überlappung und Verschlaufung der CNTs bieten mechanischen Zusammenhalt. Beide Verfahren sind in Abb. 2.18 gezeigt.

¹⁹Suchkriterien: "In abstract" + "journal articles" Such-Wörter: "CNT" + "Epoxyd" | Ergebnis: n>47,000 Veröffentlichungen. Quelle: Suche im Okt. 2014 mendeley.com.

²⁰Ausnahme ist die Arbeit von BAUGHMAN et al. [130] (2005).

Eine dritte bekannte Methode wurde bereits im Jahr 2005 von ZHANG, BAUGHMAN et al. demonstriert: Das sogenannte 'sheet-drawing' [130]. Diese Methode stellt hohe Anforderungen an die CNT-Arrays. Konkret müssen CVD-Synthesen CNTs hoher Länge, einen optimalen Grad der CNT-Welligkeit (innere Adhäsion zwischen CNTs) und geringe Haftung zum Substrat besitzen. Aus diesem Grunde kann die 'sheet-drawing'-Methode auch nach dem Jahr 2011 bisher nur von wenigen Gruppen adaptiert werden. Die Arbeiten mit Buckypapern oder auch CNT-Fasern konzentrieren sich um Y. INOUE und Kooperationen [135, 136, 137, 138, 139, 140, 141].

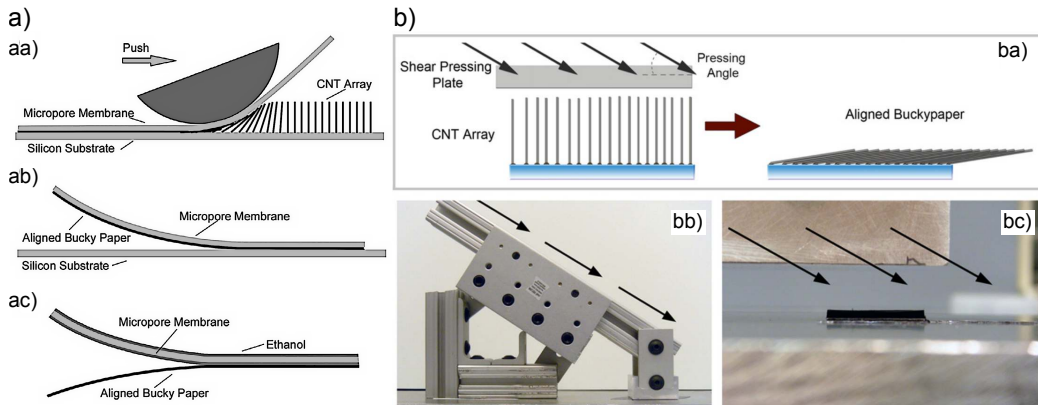


Abb. 2.18: a) Das 'domino-push'-Verfahren zur Umorientierung von 'vertically aligned CNT-arrays' zu horizontalen und unidirektional orientierten CNT-Buckypapern. Die Methode wurde 2008 von LUI et al. eingeführt. Die mechanische Interaktion ist sinnvoll anwendbar bei CNTs $l_{\text{CNTs}} \approx > 1$ mm. In abgewandelter Form ist es hier für die APNCs genutzt worden. b) Das 'shear-press'-Verfahren von BRADFORD et al. aus 2010 nutzt eine Apparatur zur Umorientierung von 'vertically aligned CNT-arrays' zu nahezu horizontalen, unidirektional orientierten CNT-Buckypapern. Schematische Zeichnung und Fotos vom Verfahren. Quellen: a) [133], b) [134].

APNCs: technologische Steigerung der Eigenschaften: Unter Ausnutzung von sehr langen und gut ausgerichteten CNTs konnten ZHANG, BAUGHMAN et al. bereits in 2005 APNCs mit $\Phi = 10,6$ wt.% CNTs in Epoxid herstellen. Es wurde ein E-Modul und eine Zugfestigkeit von $E = 20,4$ GPa bzw. $UTS = 231$ MPa erzielt [130]. Die 'sheet-drawing'-Methode wurde erstmals 2011 von Y. INOUE et al. adaptiert und es konnten Buckypaper mit bis dato größten Abmessungen hergestellt werden [135]. Ein bis dato nicht erreichter Füllgrad an gerichteten CNTs in Epoxid von $\Phi \approx 22$ vol.% wurde 2008 von WARDLE et al. erreicht [142]. Das in [142] eingeführte Verfahren unterscheidet sich von den übrigen Methoden dadurch, dass ein CNT-Array in einer Vorrichtung in der Ebene verdichtet wird. Die APNCs sind somit in ihrer lateralen Ausdehnung begrenzt. Die maximale Länge in Richtung der CNT-Orientierung entspricht der Aufwuchshöhe der CNTs (1-2 mm). Die Methode ermöglicht jedoch eine präzise Einstellung der Füllgrade der APNCs. Dieses wurde für eine erste systematische Studie zur Skalierung von elektrischer Leitfähigkeit und E-Moduln bei hohen Füllgraden und ausgerichteten CNTs genutzt [143]. Neuere Arbeiten der Gruppe WARDLE et al. konzentrieren sich vorwiegend auf die Modellierung zu den Aspekten der Packungsdichten und CNT-Welligkeiten; vgl. [144, 145] (2013). Die technologische Steigerung von Materialkennwerten steht klar im Vordergrund der Literatur um APNCs. Folgende Arbeiten sind hierbei besonders relevant: In 2010 berichten BRADFORD et al. herausragende mechanische Kennwerte von APNCs mit einem berechneten Füllgrad von 27 vol.% ($\Phi \approx 54$ wt.%) in einer BMI-Matrix: $UTS = 300$ MPa und $E = 15$ GPa [134]. Mit einer zusätzlichen Verstreckung zur Erhöhung der CNT-Ausrichtung/Reduktion Welligkeit konnten die Kennwerte in [134] bis

auf $UTS = 403 \text{ MPa}$ und $E = 22,3 \text{ GPa}$ verbessert werden. Entsprechende Komposite wiesen elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma_{||} = 7000 \text{ S/m}$ und $\sigma_{\perp} = 4200 \text{ S/m}$ auf (eigene MWCNTs, $l \approx 1,4 \text{ mm}$, $d \approx 8 \text{ nm}$). Diese Arbeit von BRADFORD et al. [134] zeichnet sich dadurch aus, dass erstmals $\sigma_{||}$ und σ_{\perp} bestimmt wurden; die APNCs bestanden jedoch nur aus einer einzelnen Lage eines Buckypapers. Füllgrade wurden in der Arbeit nicht systematisch variiert [134]. Die Zugfestigkeiten stellen bis heute - nach bestem Stand des Wissens - das Maximum der für APNCs berichteten Werte dar (für MWCNTs in Duromer); vgl. auch Review-Artikel [132]²¹ (2014).

In 2011 wurde in der Kooperation um die Gruppen WANG, BRADFORD, INOUE APNCs mit ca. 15 vol.% MWCNTs auf Basis von Nylon 6.6 untersucht [136]. Durch die thermoplastische Matrix konnte der Einfluss der Verstreckung der Komposite untersucht werden. Eine mechanische Verstreckung wird zur Reduktion der intrinsischen CNT-Welligkeiten genutzt. Mit einer Vorverstreckung von $\epsilon = 7 \%$ wurden Zugfestigkeiten von $UTS = 625 \text{ MPa}$ und ein E-Modul $E = 56 \text{ GPa}$ erreicht. Die elektr. Leitfähigkeit der APNCs betrug in Richtung der CNTs $\sigma_{||} = 42000 \text{ S/m}$ (Dicke der APNCs $t = 16 \mu\text{m}$) [136]. Diese Werte für UTS, E und σ stellen - nach bestem Wissen - auch im Jahr 2016 die höchsten in der Literatur berichteten Werte für APNCs dar. Ausschließlich für einzelne polymerinfiltrierte CNT-Fasern sind höhere Kennwerte auffindbar: Die Arbeit von LUI et al. [146] (2010) berichtet $UTS = 2 \text{ GPa}$, $E = 120 \text{ GPa}$ und $\sigma = 92000 \text{ S/m}$ (PVA infiltrierte MWCNT-Fasern).

Es sind kaum Arbeiten zu APNCs zu finden die SWCNTs nutzen. Begründet mag dies damit sein, dass sich SWCNTs sich bisher nicht - und wenn nur exemplarisch - als CNT-Arrays mit ausreichend großer CNT-Länge synthetisieren lassen. In 2011 gelang es FENG et al. PNCs mit hohen Füllgraden an SWCNTs von bis zu $\Phi = 39 \text{ wt.}\%$ herzustellen [147, 148]. Die SWCNTs waren dabei jedoch unorientiert und wellig eingebettet. Trotz hoher Gewichtsanteile resultieren Kennwerte von nur $E = 6 \text{ GPa}$ bzw. $UTS = 85 \text{ MPa}$; vgl. zum Einfluss der CNT-Welligkeiten auf E-Moduln und Festigkeiten von CNT-PNCs [147, 148].

Neuere Arbeiten der Jahre 2011-2013 konzentrieren sich zunehmend um die Aufdeckung von einzelnen Aspekten: Einfluss der CNT-Längen auf die thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften [139] (2013), theoretische Betrachtung zur Packungsdichte und Welligkeit [144] (2013). Für die spätere Diskussion ist die Arbeit [149] von besonderer Relevanz: In 2013 wurde das erste Mal für APNCs der Aspekt des piezoresistiven Verhaltens bei teilausgerichteten CNTs und Füllgraden um $\Phi = 5 \text{ wt.}\%$ experimentell untersucht.

Zunehmend finden sich Arbeiten zu sogenannten 'macroscopic CNT assemblies', zu denen CNT-Fasern, CNT-Schwämme gezählt werden; vgl. Review-Artikel [150] (2011). CNT-Fasern werden in [151] (2012) behandelt. Einer der aktuellsten Review-Artikel über APNCs ist mit [132] (2014) gegeben.

2.5 Einführung in 3D-strukturierte Kohlenstoffnanomaterialien

2.5.1 Synthesen oder Assemblierungen

Das Aerographit, als ein Vertreter von zellularen Kohlenstoffnanomaterialien, tangiert neben allgemeinen Arbeiten zu Strukturen geringer Dichte (z.B. Si-Aerogele) und Strukturdesign auf Mikro- oder

²¹U.a. fehlt im Review [132] die Arbeit [136].

Nano-Ebene (z.B. Lithographische Prozesse) das Gebiet der 3D-Strukturierung auf Basis von Kohlenstoff. Für Aerogele als '3D nanocarbons' finden sich bisher 5 Ansätze zur Synthese:

- 'freeze-drying' von Graphenen oder r-GOs (z.B. [152]),
- CVD von Graphen auf Ni-Schwämmen (z.B. [86]),
- CNT-Filze/Schwämme, hergestellt durch Mischen von CNTs oder direkter verknäulter Abscheidung aus CVD-Prozessen (z.B. [48]),
- Pyrolyse von Polymer- oder Naturfasern (z.B. [153]),
- Aerographit-Synthese [154, 155].

Die Kriterien einer bekannten Netzwerktopologie bei kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffelementen können aktuell nur die beiden CVD-Synthesen bieten. Die Synthese des AGs wurde 2014 das erste Mal von anderen Gruppen aufgegriffen und bestätigt, vgl. [156] u. [157]. Zur Verbreitung der Methoden kann aus aktueller Sicht im Jahr 2015 der schnellste Zuwachs an Gruppen und Strukturen im Bereich der 'freeze-drying'-Verfahren festgestellt werden. Eine Zusammenfassung der Ansätze rund um das 'freeze-drying' ist mit GAO et al. in [158] (2015) gegeben; vgl. auch [158, 159] (2015). Als Alternativen zu 3D-Strukturen aus Graphen und Derivaten, sind CNT-Schwämme Inhalt neuerer Forschungen [48, 49, 50, 160, 51, 52].

2.5.2 Aerogele: Dichten und Kennwerte

Bis in die Jahre um 2011 galten Silika-Aerogele [161] als Materialien geringster Dichte. Im Jahr 2011 stellten SCHAEGLER et al. in Science [162] ein 'nickel-microlattice' vor, welches durch einen lithographischen Prozess hergestellt wurde. Die Struktur unterschritt alle bis dahin berichteten Strukturdichten für Festkörper ($\rho = 0,9 \text{ mg/cm}^3$). Das Aerographit war die erste Kohlenstoffstruktur, die im Zeitraum 2012-2014 als Material geringster Festkörperdichte galt ($\rho \approx 0,18 \text{ mg/cm}^3$) [154].

Im Jahr 2013 wurde von SUN et al. das 'freeze-drying'-Verfahren für r-GOs für hochporöse Strukturen mit Dichten von $\rho = 0,16 \text{ mg/cm}^3$ vorgestellt [152]. Im Jahr 2014 folgte ein 3D-vernetztes 'assembly' aus Kohlenstoffnanofasern mit $\rho = 0,12 \text{ mg/cm}^3$ [163].

Kennwerte und Strukturen ändern sich aktuell rapide; quasi monatlich kommen neue Ansätze und Charakterisierungen dazu. Als wichtige, herauszuhebende Arbeiten sind jedoch zu nennen: Einführung der CVD-Synthese von Graphen auf Ni-Templaten in 2011 [86], die Einführung r-GO 'freeze-drying' in 2012 [164] und folgend [152] aus 2013. Eine signifikante Zunahme der mechanischen Kennwerte kann erzielt werden, wenn Graphen-Schwämme mit CNTs, die sich an die zellularen Wände anlagern, verstärkt werden [165] (2013).

2.5.3 Ziele und Anwendungen

Eine poröse, aber mechanisch möglichst robuste Struktur ist u.a. für folgende Anwendungsfälle wichtig: elektrische Leitfähigkeit von PNCs (Vermeidung von Tunnelwiderständen; Anwendung z.B. 'EMI-Shielding'), Biologie (z.B. Zellenwachstum; vgl. [166], Elektrochemische- oder Gassensoren [92]). Hohes Potential sind im Bereich der Batterien und Kondensatoren gegeben, da hier besonders die elektrische und mechanische Zyklusstabilität der Elektroden kritisch ist (vgl. $\Delta V/V_0 = 300\%$ in Li-Ionen-Akkus [167]). Bei der Nutzung von 3D-Strukturen aus gekrümmten 'Graphen-Sheets' konnte im Jahr

2010 eine herausragende Energiedichte $E/m = 86,5 \text{ Wh/kg}$ für Batterien erreicht werden [88]. '3D nanocarbons' könnten auch in der Optik Anwendung finden. Eigene Untersuchungen an Aerographiten zeigen Potential für Schwarzkörper; vgl. Abschn. 6.4.2.

3 Experimentelle Methoden

In dieser Arbeit wird zwischen folgenden Polymernanokompositen (PNCs) unterschieden, die sich untereinander grundlegend hinsichtlich Füllstoff und/oder Morphologie unterscheiden:

- Hoch gefüllte, anisotrope, gerichtete CNT-basierte PNCs
- Hoch gefüllte, isotrope ungerichtete CNT-basierte PNCsF
- Niedrig gefüllte, isotrope 3D-vernetzte Aerographit-basierte PNCs

Sowohl Füllstoffe als auch Herstellungsverfahren mussten für die wissenschaftlichen Ziele entwickelt werden; vgl. u.a. Patente [155, 168]. Aspekte der Synthese von Nanopartikeln und Herstellungsmethoden sind somit auch Teil der Ergebnisse dieser Arbeit. Es folgt hier eine Zusammenstellung für die Fertigung. Die technische und wissenschaftliche Bewertung der Eigenentwicklungen gehört zu dem Abschnitt Ergebnisse. Eine Besonderheit dieser Arbeit ist, dass alle neuen Erkenntnisse nur mit eigenen Nanopartikeln erzielbar sind. Deren intrinsische Eigenschaften sind dominant für die makroskopischen Eigenschaften der PNCs. Bei den CNT-basierten APNCs und RPNCs dominieren die CNTs massenanteilig. Bei AG-basierten PNCs ist die Netzwerkstruktur des Aerographits dominant.

3.1 Materialien

3.1.1 Für RPNCs genutzte MWCNTs

Neben eigenen in-house MWCNTs wurden folgende andere Arten zur Herstellung und Charakterisierung von hoch gefüllten CNT-PNCs genutzt:

- MWCNTs aus eigenen CVD-Prozessen: folgend auch "in-house CNTs" genannt. Wichtigste Unterschiede zu kommerziellen MWCNTs sind die ca. 1000-fache Länge ($l = 1,3-1,7$ mm) und eine unverschlaufte Geometrie und höhere Graphitisierung
- MWCNTs der Firma BayerMaterials: Baytubes C150P
- MWCNTs der Firma Arkema: Graphitstrength C100
- MWCNTs der Firma Nanocyl: NC7000

Die kommerziellen MWCNTs wurden exemplarisch in verschiedenen Untersuchungen dieser Arbeit eingesetzt, um:

- a) Eine Übertragbarkeit des APNC/RPNCs Herstellungsprozesses und seine Aufskalierbarkeit zu demonstrieren,
- b) Vergleichsmessungen für sehr kurze und geometrisch wellige oder verknäulte CNTs zu ermöglichen,
- c) Vergleichsmessungen für das piezoresistive Verhalten durch Dispersion von CNTs $\Phi < 1$ wt.% zu generieren.

Die drei Arten von MWCNTs sind in der Forschung und Industrie weit verbreitet. PNCs auf Basis dieser kommerziellen MWCNTs lassen sich gut mit verfügbarer Literatur vergleichen. In den hier untersuchten RPNCs wurden die kommerziellen MWCNTs als Primäragglomerate verarbeitet. Die wichtigsten Unterschiede der in-house MWCNTs zu den kommerziellen MWCNTs lassen sich wie folgt zusammenfassen: >100-fache Länge, gerichtete und gerade Geometrie (Welligkeit im nm-Bereich

vernachlässigt) und die wesentlich geringere Defektdichte der Graphitwände. Die teils verschiedenen Geometrien der kommerziellen MWCNTs und ihrer Agglomerate sind in Abb. 3.1 gezeigt.

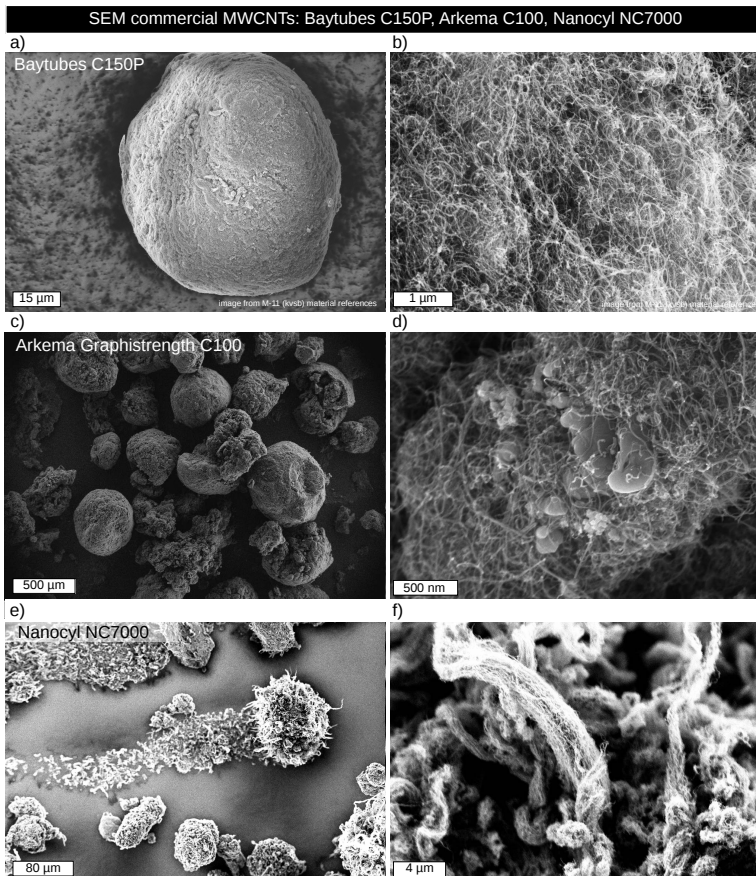


Abb. 3.1: SEM-Aufnahmen von kommerziellen MWCNTs, die in dieser Arbeit für RPNCs genutzt worden sind. Die Synthese dieser MWCNTs erfolgt in Wirbelschicht- oder Vertikal-Reaktoren, die MWCNTs liegen als Agglomerate vor. Kommerzielle CNTs weisen i.d.R. eine hohe Welligkeit, Einschlüsse von Katalysatorpartikel und Strukturdefekte der Graphitgitter auf. a-b) Baytubes C150P: Weite Verbreitung im europäischen Raum. Hohe Schüttdichte, viele Verschlaufungen. c-d) Arkema Graphistrength C100: Hohe Schüttdichte, weniger Verschlaufungen, mehr Verunreinigungen als Baytubes C150P. e-f) Nanocyl NC7000: geringe Schüttdichte, lockerere Verschlaufungen als C150P und C100. Graphitqualitäten via TGA: C150P < C100 < NC7000.

3.1.2 Für APNCs und RPNCs genutzte in-house MWCNTs via CVD

Nur via eines eigenen CVD-Prozesses können die für APNCs notwendigen CNTs mit Längen im Millimeter-Bereich und geringer Defektdichte bereitgestellt werden. Für die Synthese der MWCNTs wurde in dieser Arbeit ein chemischer Gasphasenabscheidungsprozess (CVD) genutzt. Der Prozess wurde durch KIRSTEN PREHN [169] an der TUHH eingeführt und hier für erhöhtes Längenwachstum der CNTs weiterentwickelt. Der CVD-Prozess dient zudem als Grundlage für neu konzipierte CVD-Reaktoren, vgl. Abschn. 4.1.8. Der genutzte CVD-Prozess gehört zur Klasse der “continuously flowing catalyst“ CVD-Prozesse. Ferrocen ist ein Eisen-Kohlenstoff-Sandwichkomplex und dient als Vorstufe für aktive Eisen Nukleationskeime.

Tabelle 3.1: Materialien, Geräte und Parameter der MWCNT-Synthese.

Art	Wert	Hersteller
Klappofen	T1= 200 °C; T2=760 °C	Carbolite
Quarzglasrohr	d= 110 mm; l= 1300 mm	verschiedene
Spritzenpumpe	V/t=5 ml/h; Typ Aladdin AL300-220Z	WPI GmbH
Einspritzeinheit	T0 = 200 °C	Selbstbau
Si-Wafer	d= 100 mm; t= 512 µm; N/Phos.; t<100>, 1-30 Ω cm	Si-Mat GmbH
Ferrocen	Reinheit 99,5%	Alfa Aesar
Toluol	Reinheit 99,5%	Alfa Aesar
Ar	Argon, 4,8, Spekro T50 MFI; 50 L; 200 bar	Westfalen AG
H2	Wasserstoff, 5.0 T50 MFI; 50 L; 200 bar	Westfalen AG
Regler Ar	V/t= 0,2 l/min; Typ GCR-C9SA-FA25 max. 17,5 l/min	Vögtlin Instruments AG
Regler H ₂	V/t= 0,02 l/min; Typ GCR-A9SA-FA10 max. 100 ml/min	Vögtlin Instruments AG

Alle Angaben beziehen sich auf 1. CVD-Reaktor. (2 weitere Reaktoren im Projekt aufgebaut)

Für die final in APNCs und RPNCs genutzten MWCNTs wurden 5 wt.% Ferrocen in Toluol gelöst und mittels einer Spritzenpumpe in eine auf 200 °C beheizte Einspritzeinheit mit $\dot{V} = 5$ ml/h injiziert. Diese der eigentlichen Reaktionskammer (Quarzglasrohr; $d = 110$ mm; $l = 1300$ mm) vorgelagerte Einspritzeinheit besteht aus einem mit einer Heizspirale ($T = 200$ °C) umwickelten Rohr. Septa für die Einspritzung ermöglichen eine Dichtung gegenüber der Umgebungsatmosphäre. Toluol und Ferrocen verdampfen in dieser Einheit; die Precursor-Mischung wird mit einem Gasstrom von $\dot{V} = 0,2$ l/min Argon und $\dot{V} = 0,02$ l/min Wasserstoff in das Quarzglasrohr getragen. Die Temperaturen in den 2-Zonen Klappofen betragen 200 °C und 760 °C im stationären Zustand der Synthese. Als Abgaswäscher für Cracking-Produkte dient ein System aus Aktiv-Kohle und Silikon-Öl.

Die Abb. 3.2 zeigt den CVD-Reaktor schematisch inklusive wichtigster Parameter des Prozesses in zeitlicher Abfolge; vgl. auch Tabelle 3.1. Die gewählte Synthesezeit von 5 h beruht auf den Ergebnissen der CNT-Synthese Studien am Anfang dieser Arbeit und ist ein Kompromiss zwischen möglichst langen CNTs und der Selbstterminierung des CNT-Wachstums. Bei $T = 5$ h Synthesen werden typische CNT-Längen von $l \approx 1,3-1,7$ mm erreicht; vgl. [170] und Thesis [171].

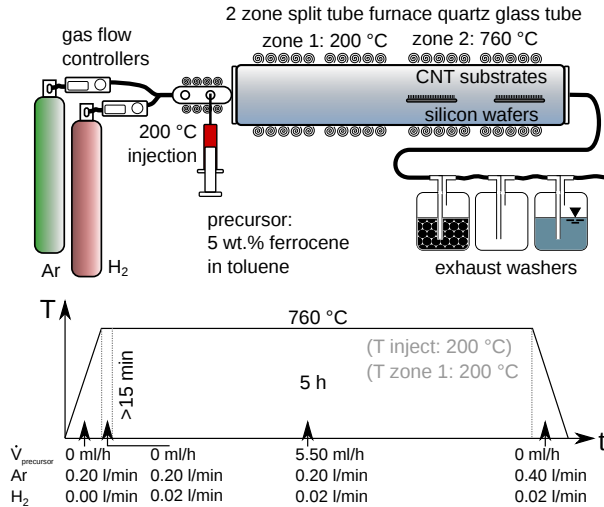


Abb. 3.2: CVD-Reaktor der in-house Produktion von CNTs besteht aus folgenden Baueinheiten: Gasversorgung, Precursor-Einspritzung via Spritzenpumpe, Spritze in beheiztem Rohrabchnitt ($T = 200\text{ °C}$, Einspritzung durch Septa (PTFE/Silikon)), der mit Flanschen (Edelstahl, O-Ringe) abgedichteten Hauptkammer (Quarzglasrohr) mit $T_1 = 200\text{ °C}$ und $T_2 = 760\text{ °C}$, sowie der Abgas-Wäsche. Die Parameter der typischen in-house MWCNTs sind in den Temperatur-Zeitverläufen genannt.

3.1.3 Für AG-PNCs genutzte Aerographite via CVD

Die in den Jahren 2012-2015 erst progressiv weiterentwickelte Aerographit-Synthese wurde für die Studie zum Einfluss der Kohlenstoffzufuhr rate hinsichtlich der Parameter fixiert. Die Abb. 3.3 zeigt das übliche Gasfluss-Temperatur-Zeit-Profil. Dieses Profil stellt eine optimierte Variation des in 2012 ursprünglich publizierten Synthese-Profiles dar; vgl. [154]. Neben der systematischen Studie der Injektionsrate waren für AG-PNCs und andere Arbeiten konstante Produkte notwendig. Weitere Ergebnisse zu der Synthese von AG sind im Anhang 6 gezeigt.

Für AG-PNCs dieser Arbeit wurden vorwiegend AGs der Dichten $\rho \approx 4\text{--}8\text{ mg/cm}^3$ genutzt. Diese AGs besitzen eine ausreichende Festigkeit/Steifigkeit²² um einen Kollaps bei der Vakuuminfiltration mit Epoxid zu vermeiden; vgl. Abschn. 3.2.2.

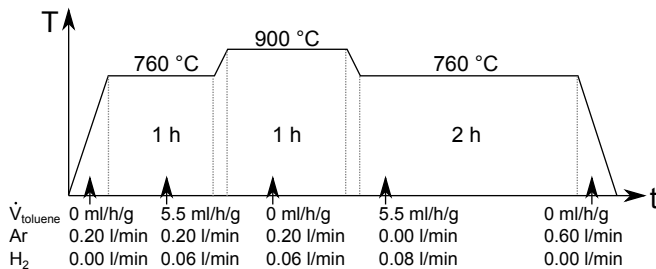


Abb. 3.3: Schema der CVD-Synthese für Aerographite. Die hier gezeigten Prozessparameter entsprechen der Aerographit Variante, die für die AG-PNCs genutzt wurde. Die Dichte der AGs für PNCs wurde via \dot{V}_{toluene} variiert.

Für die Synthese von AGs wurde derselbe CVD-Reaktor wie für die beschriebene MWCNT-Synthese

²²Die Wandstärke des Aerographits beeinflusst maßgeblich die mechanische Steifigkeit und Grenzen der elastischen Verformungsbereiche des Aerographits; vgl. Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung in Abschn. 4.3.2 und Dissertation [172]. Der Einfluss der Dichte des AGs auf die elektr. Eigenschaften wird in Abb. 4.32 gezeigt. Elektrische Eigenschaften von AGs von niedriger Dichte $\rho < 2\text{ mg/cm}^3$ sind in der Dissertation [172] zu finden.

genutzt. Der Reaktor ist mit einem für die AG-Produktion dedizierten Quarzglasrohr ausgestattet. Die Masse jedes einzelnen ZnO-Templats wird vor einem CVD-Prozess auf einer Feinwaage bestimmt. Bei bekannten Templat-Volumina²³ ist somit auch die Dichte bekannt. Die Normierung der Toluol-Einspritzrate, bezogen auf die Gesamtmasse ZnO je CVD-Prozess, ist bisher der wichtigste Parameter zur Einstellung der AG-Variante. Wobei jede Variante spezifische innere Strukturen (offen/geschlossen/gefüllt) und Dichten aufweist; vgl. Abschnitt 6. Die hier untersuchten AG-PNCs basieren auf AGs (Variante: CS-AG) mit Dichten von $\rho \approx 4\text{--}8\text{ mg/cm}^3$.

Je CVD-Prozess sind meist 4-5 Template auf einem neuen Si-Wafer platziert worden; vgl. Abb. 7.20. Die Parameter der Synthese sind in Abb. 3.3 gezeigt. Die Toluol-Einspritzrate von $rate_1 = 5,5\text{ ml}/(\text{h} \cdot g_{\text{ZnO}})$ der Abb. 3.3 ist exemplarisch und führt zu AG der Variante CS-AG und mittleren Dichten; vgl. Abb. 6.22 im Anhang.

3.1.4 Polymersysteme

Für alle CNT-basierten APNCs und RPNCs und AG-basierten PNCs wurde das niedrig viskose Epoxidharzsystem "EPIKOTE™ Resin MGS™ RIMR 135" mit dem Härtersystem "EPIKURE™ Curing Agent MGS™ RIMH 137" der Firma "Hexion" genutzt. Grund für die Auswahl sind die Anforderungen des hier genutzten Herstellungsverfahrens und die Vergleichbarkeit zu vorhandenen Arbeiten im Institut. Ohne weitere Nennung wurde für die AG-basierten PNCs obiges Epoxidharzsystem genutzt. Zur Untersuchung von hohen Dehnungen und den Einfluss des Polymersystems auf die elektr. Leitfähigkeit wurden exemplarisch AG-basierte PNCs mit dem niedrig viskosen Polyurethan (PUR) Lack "Perfection Plus Varnish Klarlack" der Firma "AkzoNobel International" genutzt.

3.2 Herstellung

3.2.1 Herstellung hoch gefüllter APNCs/RPNCs

Die Herstellung der APNCs und RPNCs ist in Abb. 3.4 zusammengefasst. Die hier eingeführte Methode erlaubt es bisher nicht mögliche Gewichtsanteile von CNTs in niedrig viskoser Matrix einzubetten. Die CNTs können dabei uniaxial ausgerichtet (zwingend CNT-Arrays benötigt) oder willkürlich ausgerichtet (Labor-CNTs und kommerzielle CNT-Agglomerate) eingebettet werden. Der Ansatz wird im Patent [155] beschrieben. Das Verfahren [155] lässt sich auch auf andere Nanopartikel übertragen. Eine industrielle Nutzung via kontinuierlicher 'roll-to-roll' Produktion ist denkbar; vgl. Anhang 7.2.6. Die nicht automatisierbare Fertigung birgt Risiken einer Fehlorientierung von CNTs. Die in der Praxis einzuhaltenden Maßnahmen um Herstellungsfehler, wie z.B. Fehlorientierung oder Platzen der Membran, zu vermeiden sind intern hinterlegt. Ebenso ist die fachgerechte elektr. Kontaktierung der teils nur 300 μm dicken Proben als Anweisung hinterlegt.

²³Für die Entwicklung wurden zwei Standard-Volumina zylindrischer ZnO-Template definiert: $V = 1\text{ cm}^3$ ($d = 9\text{ mm}$) und $V = 2\text{ cm}^3$ ($d = 15\text{ mm}$). Für die CVD-Studien wurden verschiedene Templat-Dichten eingestellt. Eine Dichte von $\rho_{\text{Templat}} = 0,3\text{ g/cm}^3$ hat sich bisher für die Herstellung von AG-PNCs bisher am geeignetsten erwiesen. ZnO hat eine Dichte von $\rho_{\text{ZnO}} = 5,61\text{ g/cm}^3$. Für die Standard-Template ergibt sich somit eine Porosität von $P = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{ZnO}}} * 100\% = 1 - \frac{0,3}{5,61} * 100\% \approx 94,65\%$. Zum Vergleich, das AG geringster, veröffentlichter Dichte von $\rho = 0,18\text{ mg/cm}^3$ (HF-AG [154]) besitzt eine rechnerische Porosität von $P = 99,9992\%$ (Annahme $\rho_{\text{Graphite}} = 2,25\text{ g/cm}^3$ (beachte Dichte von Graphit ist abhängig vom Kristallinitätsgrad: in Lehrbüchern finden sich Werte von $\rho = 2,1\text{--}2,3\text{ g/cm}^3$; bei Modellierungen wird meist mit $\rho = 2,25\text{ g/cm}^3$ gerechnet).

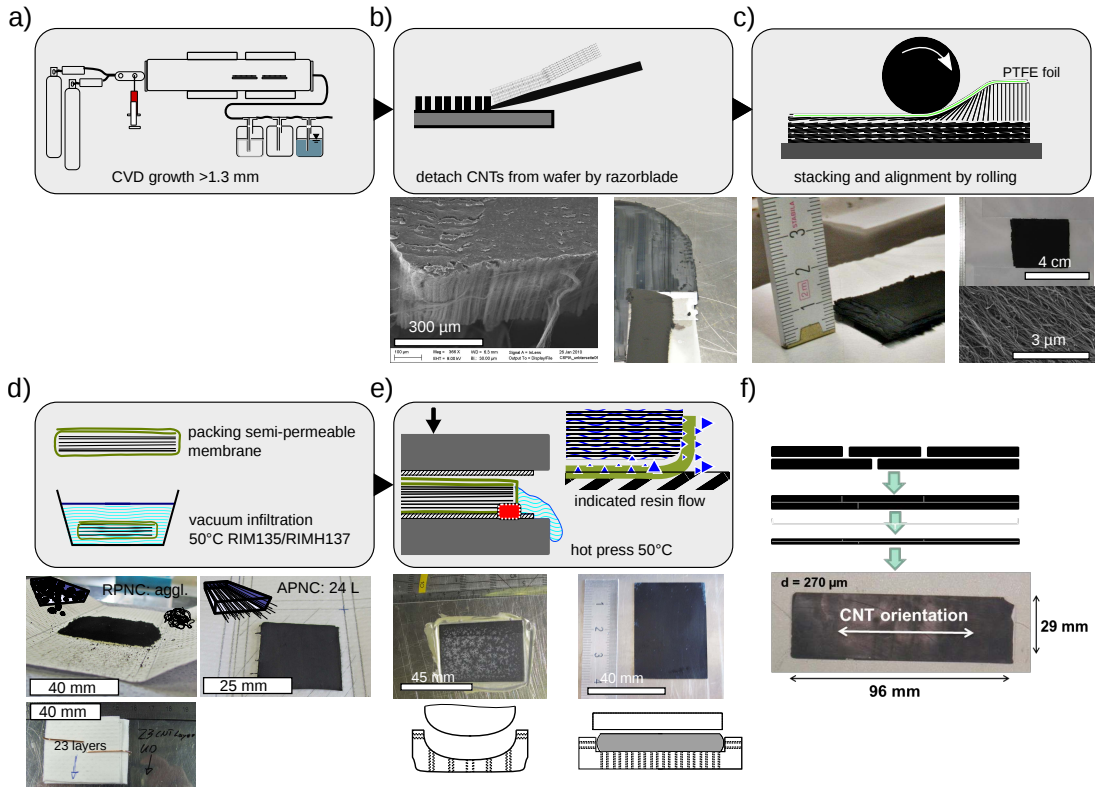


Abb. 3.4: Herstellung der APNCs und RPNCs. a) CVD für die Produktion der in-house CNTs. b) Abtrennen der CNTs von Si-Wafern. c) Ausrichtung und Vorverdichtung der CNT-Arrays zu horizontalen und unidirektional-orientierten CNT-Bucky-papern. Stapelung zu 'CNT-Stacks'. d) Ummantelung der CNT-Stacks mit einer Membran und Vakuuminfiltration mit Epoxid. e) Verdichtung der CNT/Epoxid PNCs für Füllgrade zwischen $\Phi \approx 10\text{-}70\text{ wt.}\%$. Skizze der Fließwege des Harzes durch die semipermeable Membran. Die unteren Skizzen zeigen mögliche Pressformen; vgl. Anhang 7.2.6. f) Skizze der verschachtelten Stapelung der CNT-Stacks in einem APNC.

Die Abb. 3.4a-b zeigen, wie freistehende CNT-Arrays für APNCs gewonnen werden. Nach der CVD-Synthese müssen die CNTs möglichst ohne jegliche Veränderung der ursprünglichen Flächendichte und Orientierung vom Substrat abgetrennt werden; vgl. interne Arbeitsanweisung. Bei dem gegebenen CVD-Prozess ist aufgrund der starken Adhäsion mit einem Verlust von ca. 50%²⁴ der CNTs von der Synthese bis zur Einbettung in APNC zu rechnen. Es gilt sicherzustellen, dass nur Bereiche mit möglichst keiner Veränderung der CNT-Ausrichtung und nur kohärent zusammenhängende Array-Fragmente verwendet werden. Für die Abtrennung wurde ein Werkzeug genutzt, das mit einer Rasierklinge und PTFE-Folie zum Auffangen der Arrays ausgestattet ist. Strikte Ausschlusskriterien für die Weiterverarbeitung von CNTs für APNCs waren: Array-Fragmente $A < 2\text{ cm}^2$ und CNTs mit $l < 1,3\text{ mm}$. Für ein APNC mit einer Fläche von $A = 40\text{-}40\text{ mm}^2$ und Dicken von $d \approx 300\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ werden daher ca. 8-16 Wafer ($d = 100\text{ mm}$) bzw. CVD-Prozesse benötigt. Die Zusammensetzung der einzelnen APNCs aus CNTs verschiedener Synthesen ist dokumentiert. Nach der Abtrennung folgt ein rechtwinkliger Zuschnitt der CNT-Arrays; vgl. interne Arbeitsanweisung. Meist wurden APNCs

²⁴Typisch abtrennbare Array-Größen versus Häufigkeit: Abtrennungen ohne obige Ausschlusskriterien der Beschädigung: "sehr selten" (ca. 1 von 20 Versuchen) komplette Wafer-Flächen / "selten" (ca. 1 von 5 Versuchen) 1/2 Wafer-Fläche / "häufig" (ca. 1 von 2 Versuchen) 1/4 Wafer-Fläche.

mit Flächen von $A = 40 \times 40 \text{ mm}^2$ hergestellt²⁵. Die APNCs, die in dieser Arbeit gezeigt werden, bestehen aus 4 bis 24 Lagen (für eine ausreichende Dicke) und meist 2 bis 3 Zuschnitten in Längsrichtung der APNCs. Die CNT-Arrays werden mit Überlappung gestapelt. Lage für Lage wird via eines Rollverfahrens unidirektional ausgerichtet; vgl. Abb. 3.4c. Dieser Schritt ist kritisch für die Qualität der APNCs. Zur Vermeidung Fehlorientierungen und Delamination muss exakt nach der gegebenen Arbeitsanweisung verfahren werden. Für das Verfahren muss beachtet werden, dass die Arrays und Stapelung um mindestens 0,5-1 cm länger als das finale APNC geplant werden. APNCs mit vielen Lagen neigen zu einem Auffächern. Diese potentiell gestörten Bereiche werden vor der Charakterisierung entfernt. Die Abb. 3.4d zeigt schematisch das Verpacken und Tränken der APNC-Stacks. Die vorbereiteten 'layer-by-layer assemblies' werden auf eine vorbereitete Membran (Filter "Type 714" von "Machery-Nagel") transferiert; beachte Faltpfad d. internen Arbeitsanweisung. Es wurde ein Faltpfad entwickelt, der einen sicheren Zusammenhalt bei gleichbleibender CNT-Orientierung sicherstellt. Die Grundfläche A des resultierenden Pakets wird für die Betrachtungen des Drucks der Verpressung herangezogen. Anhand des Drucks P kann der gewünschte Füllstoffanteil eingestellt werden; vgl. Ergebnisse $\Phi(P)$ in Abb. 4.13.

Nach dem Verpacken werden die CNT-Stacks in einem Bad des Epoxidharzsystems RIMR 135/RIM 137 (Entgasung im Vakuum) getränkt. Das Bad ist auf $T = 50 \text{ °C}$ temperiert. Das Tränken findet im Vakuum statt. Das Verpressen ist schematisch in Abb. 3.4e gezeigt. Hier wurde eine hydraulische Heizpresse ("Paul Weber Maschinen- u. Apparatebau") mit einer maximalen Kraft von $F_{max} = 30 \text{ kN}$ genutzt. Aufgrund des reaktiven Harz/Härter-Gemischs und der Temperierung müssen alle Arbeitsschritte zügig erfolgen. Der maximale Druck wurde hier für alle APNCs innerhalb von ca. 10 min aufgebaut. Es sind die internen Verfahrensschritte zur Vermeidung des Platzens der Membranen zu beachten. Die Proben verbleiben $t = 2 \text{ h}$ in der Presse. Die APNCs wurden anschließend nach dem Datenblatt RIMR-135/RIMH 137 gehärtet: $t = 24 \text{ h}$ bei $T \approx 23 \text{ °C}$, gefolgt von $t = 15 \text{ h}$ bei $T = 80 \text{ °C}$. RPNCs werden analog zu den APNCs hergestellt. Es entfallen die Schritte, die in der Abb. 3.4a-c gezeigt sind. Bei der Schüttung der losen CNT-Agglomerate auf die Membranen ist exakt auf Kantentreue und homogene Dicken zu achten. Hilfsmittel, wie Glasobjektträger und Lupe, werden dabei genutzt; vgl. Foto in Abb. 3.4e gezeigt.

3.2.2 Herstellung Aerographit/Epoxid PNCs

Ein geeignetes Herstellungsverfahren für AG-PNCs muss vorwiegend folgende Punkte erfüllen: homogene, porenfreie Infiltration des inneren (hohle Tetrapoden) und des äußeren Netzwerkes (Inter-Tetrapoden), gute Benetzung mit Matrix und Vermeidung einer makroskopischen Verformung der genutzten Aerographite.

Aus diesen Überlegungen resultiert folgend beschriebenes Vakuuminfiltrationsverfahren:

AGs werden zur Vermeidung von Feuchte für $t \approx 45 \text{ min}$ unter niedrigem Druck ($P \approx 2 \text{ mbar}$) und erhöhten Temperaturen ($T = 60 \text{ °C}$) in einem Vakuumofen ausgelagert. Epoxidharz (RIMR 135/RIMH 137) wurde in Laborspritzen ($V = 2 \text{ ml}$) und Temperaturen von $T = 50 \text{ °C}$ entgast. Zu infiltrierende AGs in einer Infiltrationsform (Al U-Profil gekappt + Glasscheiben) in einen Glas-Exsikkator verbracht. Der Exsikkator besitzt neben dem seitlichem Vakuumpumpenanschluss einen flexiblen Verschluss

²⁵Kompromiss aus Kraft/Druck-Begrenzung der Hydraulikpresse u. verfügbaren CNT-Mengen.

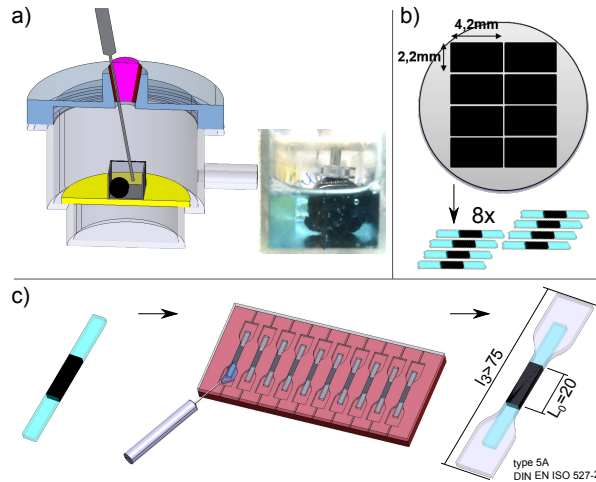


Abb. 3.5: Herstellung der Aerographit/Epoxid Zugproben in Form DIN EN ISO 527-2 type 5A. a) Infiltration von Aerographit-Proben mittels Laborspritze im Vakuum zur Vermeidung von Poren. Das Foto zeigt eine fast vollständig mit Epoxid aufgefüllte Aerographit-Probe durch das Seitenfenster der Infiltrationsform (Aluminium U-Profil + Mikroskopie-Deckgläser). b) Gewinnung von Stäbchen via CNC-Säge für die Gewinnung von 8 Zugstäben pro zylindrischer Aerographit/Epoxid-Infiltration. c) Normgerechte Zugproben können mit einem Anguss aus Reinharz hergestellt werden.

(Gummi-Pfropfen und Tülle), durch den später eine Sprizennadel geführt werden kann. Die Sprizennadel kann in dem Verschluss geschwenkt werden, ohne dass das Vakuum einbricht. Ein Gewicht verhindert ein Aufschwimmen der AGs; vgl. Abb. 3.5a. Zur Infiltration wird die Form vorsichtig mit Epoxidharz gefüllt. Vorteilhaft ist das langsame und gleichmäßige Auffüllen über die Seitenwände. Hierbei ist darauf zu achten, dass alle Gasblasen aus dem porösen AG entweichen. Für diesen Vorgang sind ca. 20-30 min einzuplanen. Nachdem die Probe vollständig mit Epoxidharz bedeckt ist, wird die Form aus dem Vakuum entnommen und nach Datenblatt RIMR 135/RIMH 137 ausgehärtet (24 h @RT; 15 h @80 °C).

Herstellung Zugproben von AG-basierten PNCs: Für die Bereitstellung von Zugproben wurden die Epoxid infiltrierte Aerographite ($V = 2 \text{ cm}^3$) auf Proben rechteckigen Querschnitts mit $A = 2 \cdot 4 \text{ mm}^2$ zugeschnitten (CNC-Säge Typ "ATM Brilliant 220", Trennschleifscheibe $d = 250 \mu\text{m}$); vgl. Abb. 3.5b. Die Stäbe werden für die Zugversuche in eine 'dogbone'-Form nach DIN EN ISO 527-2 type 5A überführt. Hierzu werden die freien Enden der AG-PNCs in einer entsprechenden Form (Silikon) mit Epoxid aufgefüllt; vgl. Abb. 3.5c. Die Proben werden final poliert. Es resultieren monolithische Zugproben mit Enden aus Epoxid und einem Mittelteil aus AG/Epoxid. Weitere Details zur praktischen Durchführung sind in [173] gegeben.

3.3 Analyse und Charakterisierung

3.3.1 Beurteilung der Eignung der Nanopartikel für PNCs

In diese Arbeit sind ca. 120 CVD-Prozesse²⁶ für die Bereitstellung von MWCNTs und AGs eingeflossen. Diese Verwendung nicht-standardisierter Nanopartikel ist zwingend für die Ziele erforderlich. Die Nanopartikel der PNCs unterliegen daher Strukturschwankungen. Die Synthesen beider hier genutzter Nanopartikel sind selbst Gegenstand der Entwicklung von CVD-Prozessen. Die Auswahl, ob MWCNTs und AGs für die Herstellung von PNCs geeignet sind, erfolgt u.a. anhand nicht-quantifizierbarer Qualitätsmerkmale.

Als qualitative Merkmale der MWCNTs für CNT-PNCs wurden laufend folgende Kriterien beurteilt; vgl. Abb. 4.1:

- Längen, Durchmesser
- Welligkeiten μm - und nm -Skala
- Aufwuchsdichten / Homogenität des Aufwuchses (z.B. etwaige Agglomeration zu CNT-Bündeln)
- Verschlaufungen
- Fremdpartikel an und in den CNTs

Aerographite für AG-PNCs wurden vorwiegend hinsichtlich folgender Kriterien beurteilt; vgl. Kapitel 6:

- Form und Aspektverhältnisse der inneren Bauelemente, meist Tetrapoden
- Art (geschlossen, offenes Netzwerk) und Profilierung (glatt, geriffelt) der umhüllenden Wand
- Elektronen-Transparenz der Wände bei verschiedenen SEM-Beschleunigungsspannungen; Nutzung In-Lens- oder SE2-Detektor (qualitative Aussage über Wandstärken zudem Oberflächen-güte)
- Fremdpartikel bzw. Residuen im äußeren und inneren Netzwerk; gute Beobachtung via SE2-Detektor möglich

Alle hier in PNCs verwendeten MWCNTs oder AGs wurden für jede einzelne Synthese via SEM begutachtet. Folgende quantifizierbare Methoden zur Qualitätskontrolle der produzierten Nanopartikel genutzt (in absteigender Häufigkeit): TGA, Raman, TEM, XRD.

3.3.2 Analysegeräte Nanopartikel

Durch Kooperationen war ein Zugriff auf zusätzliche Analysengeräte der Universität Kiel und anderen Kooperationspartnern möglich. Diese werden an entsprechender Stelle des Anhangs 6 über Aerographit eingeführt.

- TGA (TUHH): TA Instruments Typ: Q500
- SEM/EDX (TUHH): Zeiss Supra 55 VP FEG-REM mit variable pressure mode, EDX, WDX und EBSD, Leo Gemini 1530 FEG-REM mit EDX
- TEM (TUHH): Philips EM 400 at 120 kV
- XRD (TUHH): Bruker AXS D8 Advance

²⁶Die Aufteilung der Synthesen in: Entwicklung (CNTs, AGs), Produktion für PNCs, Produktion für Statistiken der Nanopartikel und Synthesen für weitere Forschungen sind im Anhang 7.3.2 erläutert.

- Raman-Spektroskopie (TUHH): Horiba Jobin Yvon HR800; 633 nm HeNe Laser; 600 l/mm grid
- Impedanzspektroskopie (TUHH): HP 4284a (TUHH)
- Sourcemeter (TUHH): Keithley 2601A
- Chemische Analyse (TUHH Zentrallabor): PE-Optima 2000 DV optical emission spectrometer with an inductively coupled plasma (OES with ICP)
- TEM (CAU): FEI Tecnai F30 G² - S-TWIN at 300 kV (CAU) mit: Gatan image filter (GIF) and with a high angle annular dark field (HAADF) detector (Fischione), Gatan Multiscan CCD camera
- SEM (CAU): CAU: Leo 1530 & Oxford SILi EDX
- XRD (CAU): Seifert 3000 TT (40 kV, Cu_{K α 1} λ = 0,1540598 nm).
- Raman-Spektroskopie (CAU): WiTec alpha 300 RA (Scanning, λ = 512 nm)
- XPS (CAU): Omnicron Full Lab ($P \approx 10^{-9}$ mbar, Al_{K α} = 1486,6 eV)
- Impedanzspektroskopie (TUHH): HP 4284a (TUHH)

3.3.3 Charakterisierung mechanischer Eigenschaften Aerographite ohne Füllung

Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von ungefüllten Aerographiten wurde in Kooperation der CAU und der TUHH durchgeführt. An der TUHH wurde ein Aufbau aus einer Feinwaage und einer Mikrometerschraube genutzt (Kraftmessung: Waage Mettler Toledo AT261, elektrische Charakterisierung: Keithley 2601a oder HP 4284a). Ein automatisierter Messstand der CAU besteht aus einem LabVIEW gesteuerten Mikro-Manipulator (Märzhäuser Wetzlar HS 6-3), einer Präzisionswaage (Kern PLE 310-3N) und einem Sourcemeter (Keithley 2400). Aufbau des Teststands und Ergebnisse zu ungefüllten Aerographiten sind in [172] zu finden.

3.3.4 Charakterisierung Aerographite ohne Füllung

Die physikalischen Materialeigenschaften der Aerographite sind bisher weitgehend unbekannt. Für die Materialentwicklung und das Verständnis sind Kooperationen außerhalb der Gruppe der TUHH wichtig. Im Anhang zum Aerographit finden sich teilweise auch folgende Inhalte und Methoden:

- Optische Untersuchungen im mittleren und langwelligen IR-Bereich: Gruppe um Dr. C.M., PTB-Berlin; vgl. Abb. 6.40
- CVI-Prozesse zur Abscheidung von HOPG auf Aerographit / Untersuchungen zum 'thermal annealing' des Graphits von Aerographiten: Gruppe um Prof. R.P., KIT; vgl. Abb. 6.38
- GaN-Abscheidung auf Aerographit: Gruppe um PROF. I. TRIGINYANU; Technical University of Moldova; vgl. [174]
- Experimente zur Nutzung von AG als Batterie-Elektroden: Gruppe um Prof. H. F. u. Prof. R. A., CAU
- Experimente zur Nutzung von AG-Netzwerken für das angeregte Wachstum von Nervenzellen: Prof. C. SELHUBER-UNKEL, CAU; vgl. [166]
- Experimente zur Nutzung von AG als Elektrodenmaterial für mikrobakterielle Brennstoffzellen: Gruppe um Prof. F. B., OTH Amberg-Weiden
- Tieftemperaturmessungen ($T = 4-300$ K) der elektr. Leitfähigkeit, Dr. N.C., Universität Paris (AG: C89 $\rho \approx 0,35$ mg/cm³)

- Mikro-BET mit in situ Kompression von AGs, Dr. A.C., Prof. P.S., Universität Strasbourg: Vorläufiges Ergebnis (Juli 2015): An einigen AGs können spezifischen Oberflächen von $A/m \approx 440 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen werden

3.3.5 Charakterisierung elektrischer Eigenschaften APNCs/RPNCs und AG-PNCs

APNCs/RPNCs: Die elektrischen Leitfähigkeiten der APNCs und RPNCs wurden mehrmals verifiziert. Für die Betrachtung der elektr. Leitfähigkeiten wurden stets die APNCs u. RPNCs maximaler Größe kontaktiert und vermessen; vgl. Daten in 4.16. Eine Gegenkontrolle fand dadurch statt, dass die abgeteilten Unterproben für Zugversuche kleinerer Dimension ebenfalls kontaktiert, mit planparallelen Elektroden an den Stirnseiten vermessen wurden. Die teils abweichenden Kontaktierungen der Zugversuche für die Charakterisierung der Piezoresistivität wurden ausschließlich dort genutzt.

Die APNCs besitzen Dicken von $d = 300\text{-}500 \mu\text{m}$. Für die Bestimmung der elektr. Leitfähigkeiten wurden nur die Stirnflächen der Dünnschichten kontaktiert, um ein homogenes E-Feld zu gewährleisten. Da bei gegebenen Abmessungen die Einhaltung präziser Elektrodengeometrien für die Genauigkeit wichtig sind (vgl. $\sigma = 1/R \cdot l/A$), erfolgten alle Arbeiten unter einem Stereomikroskop. Die APNCs und RPNCs wurden sowohl mit der mit 2-Punkt- (zwei vollflächige Elektroden²⁷) als auch 4-Punkt-Methode²⁸ bestimmt. Für die Elektroden wurden auf den Stirnflächen Leitsilber (Archeson 1415) und Kupferlitzten appliziert. Es folgte eine Trocknung im Vakuum. Der Widerstand R der APNCs u. RPNCs wurde bei der 2-Punkt-Methode bei $I = 100 \text{ mA DC}$ und einer Messfrequenz von 5 Hz bestimmt (Keithley 2601A, geschirmte BNC-Kabel). Für die 4-Punkt-Methode betragen die Parameter $U = 1 \text{ V DC}$ bei 5 Hz Messfrequenz. Bei der Charakterisierung des piezoresistiven Verhaltens $\Delta R/R(\epsilon)$ ergeben sich teils Abweichungen hinsichtlich der Geometrie der Kontaktierungen; vgl. Abb. 3.6.

Vorbereitung AG-PNCs: AG-PNCs wurden analog zu dem Vorgehen der APNCs/RPNCs behandelt. Für die Verifikation und das Studium des Einflusses der Netzwerkgröße wurden die AG-PNCs sukzessive in kleinere Unterproben unterteilt. Es stellt sich heraus, dass die 4-Punkt-Methode mit Nadeln zu schwankenden Messwerten führt. Ursache kann die vergleichsweise grobe innere Struktur des Leitungsnetzwerkes im μm -Maßstab sein. Auch für die AG-PNCs wurden die Messwerte der rein elektr. Charakterisierungen von denen der Zugversuche zur Ermittlung der Piezoresistivität getrennt.

3.3.6 Charakterisierung mechanischer Eigenschaften APNCs/RPNCs und AG-PNCs

Zugversuche: Normgerechte Zugproben sind durch die herstellbare Menge an in-house CNTs nicht möglich. Die ausgehärteten APNCs/RPNCs (meist $A = 40 \cdot 40 \text{ mm}^2$, $d = 300\text{-}500 \mu\text{m}$) wurden nach elektrischer Charakterisierung zu rechtwinkligen Proben mit einer Breite von $b = 3\text{-}5 \text{ mm}$ getrennt (Trennschleifscheibe). Zur Beseitigung etwaig thermisch beeinflusster Bereiche wurden $1\text{-}2 \text{ mm}$ der Schnittkanten entfernt (ATM Schleif/Poliermaschine). RPNCs, basierend auf kommerziellen CNTs, lassen sich prinzipiell in größeren Dicken herstellen. Zur Vergleichbarkeit elektrischer und mechanischer Daten wurden sie jedoch auch auf $d = 300\text{-}500 \mu\text{m}$ begrenzt. Die APNCs/RPNCs wurden mit

²⁷4-Leiter(!)messung wurde überwiegend genutzt. Experimentell wurde beobachtet, dass jedoch auch eine einfache 2-Leiterkontaktierung zu gleichen Ergebnissen führt, wenn der Zuleitungswiderstand sauber (gleicher Andrücke, Materialkombinationen) vorab bestimmt wird und von R_{ges} subtrahiert wird.

²⁸Zwei Einleitungs-Elektroden (Stirnflächen vollflächig) + zwei Sensing-Elektroden (Nadeln oder Streifenkontakte).

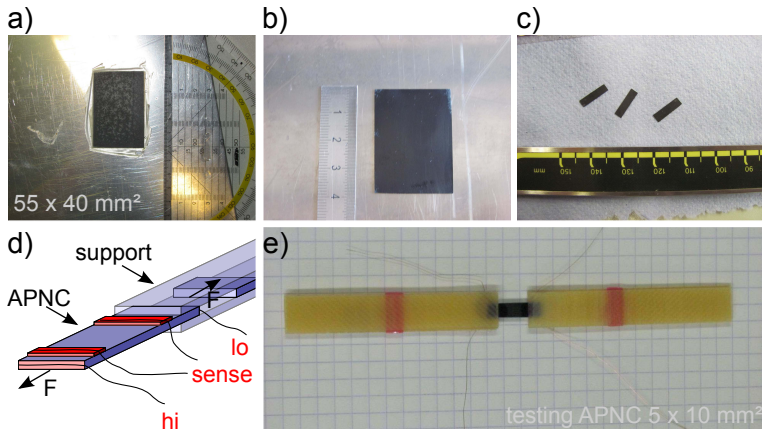


Abb. 3.6: Vorbereitung von Zugproben APNCs und RPNCs. a) Exemplarisches APNC nach Press-Infiltration mit vorhandener Membran. b) APNC nach Schleifen und Entfernung der Membran. c) Unterproben für Zugversuche u. TGA. d) Aufbau und Kontaktierung der Zugproben für Experimente zum piezoresistiven Verhalten: Stromeinleitung durch vollflächigen Elektroden an den Stirnseiten (rot), Sensing-Kontakte (rot) seitlich. e) APNCs/RPNCs mit GFRP-Aufleimern zum Schutz an der Einspannung.

Aufleimern aus GFK ($d = 1$ mm, Kleber: Epoxid) im Bereich der Einspannung verstärkt; vgl. Abb. 3.6d. Die Zugversuche wurden mit einer Dehnrates von $\dot{\epsilon} = 0,5$ mm/min durchgeführt. Als Zugprüfmaschine wurde eine Zwick/Roell Z2.5 (Kraftmessdose $F_{\max} = 2,5$ kN) genutzt. Die Dehnung wurde mit einem Video-Extensometer im freien Bereich APNCs/RPNCs erfasst. Das verfügbare Setup war für die Charakterisierung von Dünnschichten in den Jahren 2009-2014 nicht optimal²⁹; vgl. Fehlerkritik im Anhang 4.1.3. Die Daten der piezoresistiven Charakterisierungen wurden von den rein mechanischen Charakterisierungen getrennt, um eine potentielle Beeinflussung durch die applizierten Elektroden auszuschließen.

Zugversuche für piezoresistives Verhalten: Für die Untersuchung des piezoresistiven Verhaltens wurden die APNCs/RPNCs an den Stirnseiten kontaktiert; vgl. Abschn. 3.3.5. Die zwei Sensing-Kontakte wurden in einem Abstand von 2 mm zu den äußeren Aufleimern appliziert (Silberleitlack und Kupfer-Litzen über die volle Probenbreite); vgl. Abb. 3.6d. Die Dehnung wurde zwischen den inneren Sensing-Elektroden via Video-Extensometers erfasst. Die 4-Punktmessung erfolgte mit einem Keithley 2601A Sourcemeter ($U = 1$ V DC, $f = 5$ Hz). Als Ausgangswiderstand R_0 wurde der Mittelwert über $t = 30$ s der unbelasteten Proben bestimmt.

3.3.7 Charakterisierung thermoelektrischer Eigenschaften APNCs/RPNCs

Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit über Temperaturintervalle kann prinzipiell Rückschluss auf Aktivierungsenergien und Leitungsmechanismen geben. Für entsprechende Charakterisierungen wurde eine Klimakammer einer DMTA (Gabo Eplexor 500N) für APNCs/RPNCs genutzt. Die elektr. Leitfähigkeit der APNCs/RPNCs wurden einer Temperaturspanne von -100 °C bis 150 °C

²⁹Vorgreifend zur Fehlerkritik im Anhang 4.1.3: Erst ab 2014 konnte ein Objektiv beschafft werden, das für eine feinere Dehnungserfassung bei kleinen Probenlängen geeignet ist (75 mm Objektiv + 2-facher Brennweitenkonverter). Dieses betrifft die Messungen an den APNCs und RPNCs. Für AG-PNCs stand das neue Objektiv zur Verfügung. Für APNCs und RPNCs wäre eine Kraftmessdose höherer Empfindlichkeit und feinere Spannbacken wünschenswert gewesen. Letztere wurden hier vor den Versuchen mit dünnen, spröden Glas-Trägern ($d = 125$ µm) ausgerichtet, um Biegemomente zu vermeiden.

($\dot{T} = 2 \text{ K/min}$) und einer 4-Punktmessung (Keithley 2601A Sourcemeter, $U = \text{const.} = 1 \text{ V}$, $f = 5 \text{ Hz}$) ohne jegliche mechanische Belastung charakterisiert.

3.3.8 Charakterisierung Morphologie APNCs/RPNCs und AG-PNCs

Bestimmung der Gewichtsanteile CNTs der APNCs/RPNCs: Da das Verfahren zur Herstellung von hoch gefüllten APNCs/RPNCs hier entwickelt wurde, musste zunächst eine Korrelation des Herstellungsdrucks zu den CNT-Gewichtsanteilen erarbeitet werden; vgl. Abb. 4.13. Die begrenzte Verfügbarkeit an Proben machte eine Bestimmung nach allen übrigen Charakterisierungen notwendig. Alle APNCs/RPNCs wurden nach elektrischer und mechanischer Charakterisierung in einer TGA analysiert. Die Zersetzungen von Polymer und CNTs ist durch große Temperaturintervalle getrennt. Es wurde folgendes Profil der Gase und Temperaturen genutzt: N_2 -Zyklus: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ min}$ Haltezeit, Abkühlung auf $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, zweiter Zyklus in synthetischer Luft: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen jeweils $\dot{T} = 10 \text{ K/min}$ bzw. 20 K/min .

Bestimmung der Gewichtsanteile Aerographit der AG-PNCs: AG-PNCs besitzen zu kleine Gewichtsanteile für eine verlässliche Bestimmung via der verfügbaren TGA bzw. ihrer maximalen Messvolumina. Die Gewichtsanteile wurden rechnerisch ermittelt, da bei AGs die Massen und ihr Volumen bekannt sind. Das Volumen der AGs nach Infiltration mit AGs wurde auf Konstanz geprüft. Die erfolgreiche porenfreie Füllung wurde post mortem via SEM kontrolliert.

Bezug auf Gewichtsanteil (wt.%): Physikalisch ist die Angabe der Füllgrade in Volumenanteilen sinnvoll; vgl. z.B. Mischungsregel für Komposite. In dieser Arbeit sind alle Daten auf Gewichtsanteile der jeweiligen Füllstoffe CNTs und AGs bezogen. Dieses entspricht der Regel der Arbeiten an PNCs. Technisch ist die Einwaage von Füllstoffen in der polymerverarbeitenden Industrie und der Forschung an Dispergierverfahren der einzig verlässliche Weg. Der Volumenanteil ist mit keiner Messmethode bei kleinen Füllstoffen direkt bestimmbar. Im Falle von CNTs müssten zur Umrechnung von Gewichtsanteilen auf Volumenanteile unverlässliche oder nicht bestimmbare Annahmen getroffen werden. So ist bspw. unbekannt, ob und wenn falls³⁰, wie weit entlang der Länge das Polymer in die CNTs eindringt. Die hier vorliegenden CNTs besitzen offene und geschlossene Enden. Auch die konkret vorliegende Dichte der CNTs meist unbekannt. Es fehlen hierfür Statistiken zu: Verteilungen von mittleren Innen- zu Außendurchmessern, Wandstärken, Art und Häufigkeit eingebauter Katalysatoren. Ist eine Umrechnung der hier gegebenen Gewichts- in Volumenanteile erwünscht, wird in der Literatur meist eine Dichte von $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ angenommen [175]. Folgend sind grobe Umrechnungsfaktoren für verschiedene Bereiche unter den Annahmen $\rho_{\text{RIM135}} \approx 1,2 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{CNTs}} \approx 2 \text{ g/cm}^3$ gegeben: wt.% zu vol.% bei $\phi \approx 10 \text{ wt.}\%$: 1,6, wt.% zu vol.% bei $\phi \approx 20 \text{ wt.}\%$: 1,53, wt.% zu vol.% bei $\phi \approx 40\text{-}70 \text{ wt.}\%$: 1,45-1,21.

Morphologie der APNCs: Jeder Herstellungsschritt der APNCs wurde für die Entwicklung der Verfahren kontrolliert:

- Geometrien der CNTs nach CVD (alle Prozesse)
- Güte der CNT-Orientierung nach der trockenen Ausrichtung (exemplarisch)

³⁰Es gibt sowohl offene, als auch mit Kappen geschlossene Enden von CNTs. Die Häufigkeitsverteilung über die Gesamtpopulation der CNTs ist weder für weit verbreitete kommerzielle CNT-Arten noch für Labor-CNTs bekannt.

- Orientierungen und Morphologie der 'layer-by-layer assemblies' der finalen APNCs und RPNCs (alle APNCs)

Die APNCs wurden anhand allen verfügbaren Bruchflächen von Zugproben charakterisiert. Exemplarisch wurden Cryo-Bruchflächen (liquid N₂) im SEM untersucht. Potentielle Orientierungsfehler von APNCs sind schematisch in Abb. 3.7 zusammengefasst. Prinzipiell wird mit geringen Abweichungen in 'in-plane' Orientierung der CNTs gerechnet; vgl. Abb. 4.8. Bedingt durch die Umorientierung von vertikal aufgewachsenen CNT-Arrays zu horizontalen CNT-Buckypapern³¹ wird eher mit 'out-of-plane' Fehlorientierungen gerechnet. Eine Abschätzung des Winkels ist in der Realität bei der gegebenen Welligkeit der CNTs und dem Aufbau der APNCs aus vielen Lagen problematisch. Experimentell ist zu klären, ob die intrinsische Welligkeit der CNTs dazu führt, dass sich die Lagen teilweise durchdringen; vgl. Abb. 3.7c.

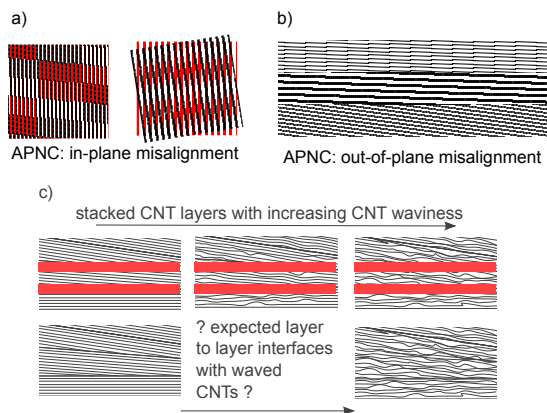


Abb. 3.7: Schematische Darstellung von Ausrichtungsfehlern in APNCs. a) Potenzielle 'in-plane' Fehlausrichtung beim Stapeln horizontaler CNT-Buckypapier. b) Potenzielle 'out-of-plane' Fehlausrichtung. c) Zeigt den angenommenen Einfluss der intrinsischen CNT-Welligkeit auf Homogenität von real existierenden CNTs.

Morphologie der RPNCs: Analog zum obigen Vorgehen wurden die Bruchflächen aller RPNCs im SEM untersucht. Exemplarisch wurden Cryo-Brüche begutachtet. Für die RPNCs sind kommerzielle CNT-Primäragglomerate verpresst worden. Folgende Aspekte der Morphologie sind daher zu beurteilen: Sind die ehemaligen Grenzen zwischen den eng gepackten und komparierten Primärpartikeln zu erkennen? Können alle Zwischenräume der sphärischen Primäragglomerate vollständig mit Polymer gefüllt werden? Lassen sich bei RPNCs (multi-direktionale Orientierungen der CNTs) etwaig gebrochene CNTs identifizieren?

Morphologie der AG-PNCs: Die Untersuchung erfolgte analog zu der obigen Beschreibung zu APNCs und RPNCs.

Dichtebestimmung der Aerographite: Die präzise Bestimmung der Massen der hoch porösen AGs ist wichtig für die Entwicklung der CVD-Synthese. Die jetzige CVD-Synthese erlaubt es - bei gleichen ZnO-Templaten - die Dichten in dem Bereich von $\rho < 0,180 \text{ mg/cm}^3$ bis zu 20 mg/cm^3 zu variieren. Es sind entsprechend verlässliche Waagen zu nutzen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten basieren auf den Messwerten folgender Geräte:

³¹Zu 'out-of-plane' Winkel einer recht ähnlichen Umorientierung wie hier vgl. [134]: Abschätzung dort $\alpha \approx 2,3^\circ$ 'out-of-plane' Winkel.

- Sartorius MC5 (Kapazität / Ablesbarkeit: 5,1 g x 1 μ g; Wiederholbarkeit: \pm 1 μ g) (2009-2013, TUHH Werkstoffphysik)
- Mettler Toledo AT261 Delta Range (Kapazität / Ablesbarkeit; Wiederholbarkeit 62 g x 10 μ g; Wiederholbarkeit \pm 15 μ g bis \pm 40 μ g bei Vollast) (2009-2013 TUHH M-11)
- Sartorius CPA26P-0CE (Kapazität / Ablesbarkeit: 5 g x 2 μ g; Wiederholbarkeit \pm 1 μ g; Minimales Ansprechen $m=$ 0,2 μ g) (>2013 TUHH M-11)

Die Dichte der Aerographite bestimmt die makroskopischen Materialeigenschaften. Rein qualitativ beurteilt lässt sich folgende Eignung für gewisse Dichtebereiche festhalten; vgl. Anhang 6.

- $\rho \gtrsim 10 \text{ mg/cm}^3$: Eignung für Studien zum Wachstum + Einsatz in Fluiden
- $\rho \approx 3\text{-}8 \text{ mg/cm}^3$: Gute Eignung für die Herstellung von AG-PNCs
- $\rho \approx 1\text{-}3 \text{ mg/cm}^3$: Höchste Strukturqualitäten, hohe Qualitäten der Graphitlagen (CS-AGs geringe bis hohe Wandstärke, Struktur (XRD, Raman, TGA); gute Eignung für funktionelle Verwendungen z.B. in Optik, Elektronik
- $\rho \approx <1 \text{ mg/cm}^3$: Eignung für Studium Wachstumsmechanismen, Übergang von geschlossenen Wänden zu offenen Wänden (CS-AG zu HF-AG)

Die Dichten sind Strukturdichten unter folgender Definition: Aerographite sind nicht nur geometrisch, sondern kovalent zusammenhängende Netzwerke. Sie werden daher als ein zusammenhängender Festkörper angesehen. Die Dichten wurden folgend berechnet: Umschlossenes Gesamtvolumen des offenen aber zusammenhängenden Netzwerkes geteilt durch die Masse. Die Massen zur Angabe der Dichte sind der arithmetische Mittelwert aus 5-10 Messungen. Die Volumina der Proben werden optisch via Aufnahmen im Stereomikroskop bestimmt. Mit dem open source Tool "imageJ" (Linienmessungen und Flächenintegration) können entsprechende Mikroskopieaufnahmen zuverlässig ausgewertet werden. Die angegebenen Dichten des Aerographits sind somit Strukturdichten im Medium Luft. Es ist mit vollständiger Durchdringung der Struktur dem Umgebungsmedium Luft zu rechnen; sowohl Poren als auch innere Volumina der typischen Tetrapoden-Arme sind gefüllt.

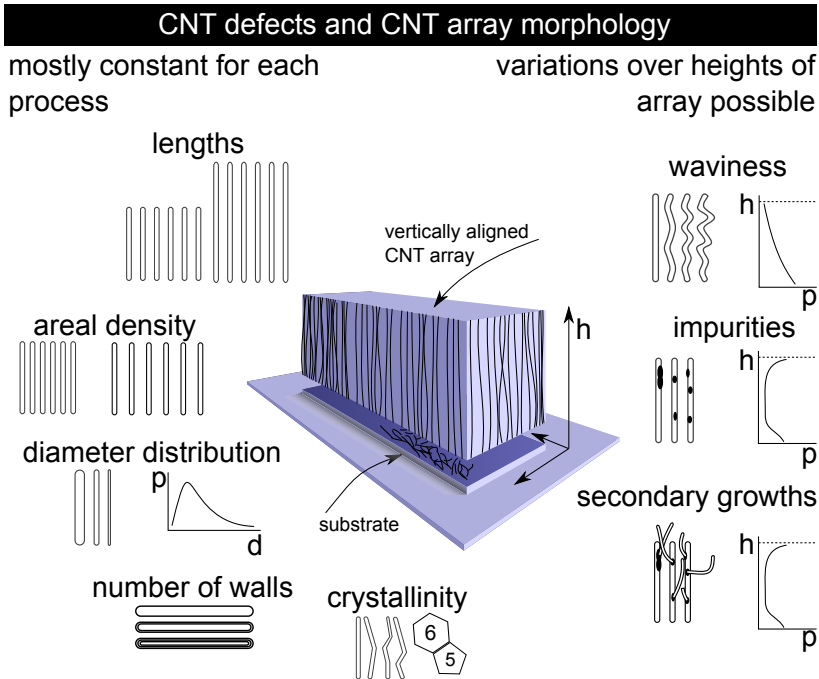


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Abweichungen realer CNTs und CNT-Arrays von der Idealstruktur. Die Defekten und Abweichungen der Morphologie sind oftmals experimentell nicht quantifizierbar. Typisch zu erwartende Häufigkeit (p) der jeweiligen Fehler über die Höhe von CNT-Arrays sind skizziert.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion: CNT-basierte PNCs und Aerographit-basierte PNCs

Die experimentellen Ergebnisse der hoch gefüllten CNT-basierten APNCs/RPNCs und der AG-basierten PNCs werden nacheinander eingeführt. Zu den Ergebnissen gehören auch die hierfür entwickelten Methoden: Es resultiert ein EU Patent zur Herstellung der APNCs/RPNCs [155], ein dt. Gebrauchsmuster [176] bzw. US Patent [168] für die Synthese von AG. Intern wurden ein Verfahren zur Vakuumfiltration für AG-PNCs [173] eingeführt und zwei CVD-Reaktoren aufgebaut; vgl. 7.2.7.

4.1 Ergebnisse CNT-basierter APNCs/RPNCs

4.1.1 MWCNTs: Synthese und Struktur

Der im Institut vorhandene CVD-Prozess musste für die Herstellung der CNT-PNCs zunächst optimiert werden; vgl. K. PREHN [169] (2009). Um APNCs fertigen zu können, war das Erreichen von CNT-Längen, die eine mechanische Interaktion ermöglichen, kritisch. Für das hier eingeführte Herstellungsverfahren sind CNTs mit Längen $l > 1$ mm geeignet. Sekundäre Aspekte der Optimierung waren die Reduktion der intrinsischen CNT-Welligkeit und die Steigerung der Kristallinität der MWCNTs. Durch Parameterstudien am CVD-Reaktor konnte das Wachstum auf $l = 1,3$ mm, in einzelnen Fällen auf $l > 1,8$ mm, erhöht werden. Alle für die APNCs genutzten MWCNTs basieren auf der in Abschn. 3.1.2 vorgestellten CVD-Synthese.

Weder aktuelle CVD-Synthesen der Forschung noch industriell produzierte CNTs weisen eine ideale Struktur auf. Gerade bei hoch gefüllten und gerichteten CNT-PNCs sind die intrinsischen Eigenschaften und Geometrien der CNTs zu beachten. Zur Visualisierung der real stets existenten Abweichungen von CNTs von der idealisierten Struktur ist Abb. 4.1 gegeben. APNCs werden hier ganzheitlich betrachtet. Die in-house MWCNTs wurden daher detailliert untersucht:

Quantifizierte Merkmale der in-house MWCNTs:

- Die mittleren CNT-Längen sind quantifizierbar und wurden hier für jede Synthese erfasst.
- Für die Erstellung einer Durchmesserverteilung der hier verwendeten CNTs wurden nach Etablierung eines "Standard-Prozesses" ca. 3500 Durchmesser manuell aus SEM-Aufnahmen mit dem open source Tool "imageJ" quantifiziert.
- Die Kristallinität, d.h. Homogenität der Gitterparameter, wurde via exemplarischer XRD-Analysen erfasst.

Teilweise quantifizierbare Analysen für in-house MWCNTs:

- Indirekte Methoden zur Beurteilung der Kristallinität der CNTs sind die TGA und die Raman-Spektroskopie. Diese wurden regelmäßig, jedoch nicht für jede einzelne Synthese genutzt.

Nicht quantifizierte Merkmale der in-house MWCNTs:

- Flächenaufwuchsdichte der CNTs.
- Die Anzahl der Graphitwände von CNTs konnte nur exemplarisch aus TEM-Aufnahmen einiger weniger CNTs erfolgen. Bei der gegebenen Varianz der Durchmesser und Wandstärken in einem CNT-Array ist eine Quantifizierung nicht möglich³².
- CNT-Welligkeiten konnten nur qualitativ beurteilt werden³³.
- Eisen- und Eisenoxid-Verunreinigungen resultieren aus der hier genutzten CVD-Synthese, die Ferrocen, das in Toluol gelöst ist, als Precursor nutzt. Tendenziell ist eine erhöhte Konzentration nahe des Si-Wafers (inaktive Katalysatorpartikel, die nicht zur Nukleation von CNTs geführt haben) und nahe der Oberfläche der CNT-Arrays zu beobachten.
- Sekundäres CNT-Wachstum, d.h. die Nukleation von neuen CNTs mitten im CNT-Array und an den Wänden anderer CNTs, konnte nicht quantifiziert werden.

Ergebnisse zur MWCNT-Synthese - nicht quantifizierbare Merkmale: Da CVD-Prozesse Schwankungen³⁴ unterliegen, wird hier anhand von vier Abbildungen das Spektrum möglicher Produkte gezeigt. Die Abb. 4.2-4.6 fassen möglichst negative und möglichst positive Ergebnisse zusammen, um damit die qualitativen Ausschlusskriterien für die Nutzung der CNTs in APNCs zu erläutern.

In Abb. 4.2 ist eine repräsentative TEM-Aufnahme der in-house MWCNTs gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die Variationen der CNT-Durchmesser (hier: $d_{min/max} \approx 10-150$ nm) und die eingeschlossenen Katalysatorpartikel (Eisen, Eisenoxid, Eisencarbide). Sie haben Einfluss auf die innere und äußere Struktur der MWCNTs³⁵. Die Pfeile a) und b) zeigen auf Katalysatorpartikel im inneren Kanal

³²TEM an der TUHH ist ungeeignet einzelne Graphitebenen aufzulösen. Es musste eine Abschätzung durch $n = (d_{Außen} - d_z) / d_{002}$ erfolgen. 2015/16 wird ein geeignetes TEM an der TUHH verfügbar werden.

³³Methode [177] der Kleinwinkelstreuung an CNTs (SAXS/WAXS, HZG/DESY Ulla Vainio) wurde 2014 auf die APNCs [170] übertragen. Die Ergebnisse sollen 2016 publiziert werden.

³⁴Die Gruppe um J. HART [178, 179, 180] adressiert regelmäßig mit umfangreichen Statistiken den Aspekt von Prozessschwankungen, der sonst oftmals in der Literatur vernachlässigt wird.

³⁵Die Arbeit [181] (2011) ist die erste Studie, die CNT-Wachstum und den Einfluss von Katalysatorpartikeln in situ TEM studieren. Es sind Nukleation und Zerschneiden von CNT-Wänden dokumentiert.

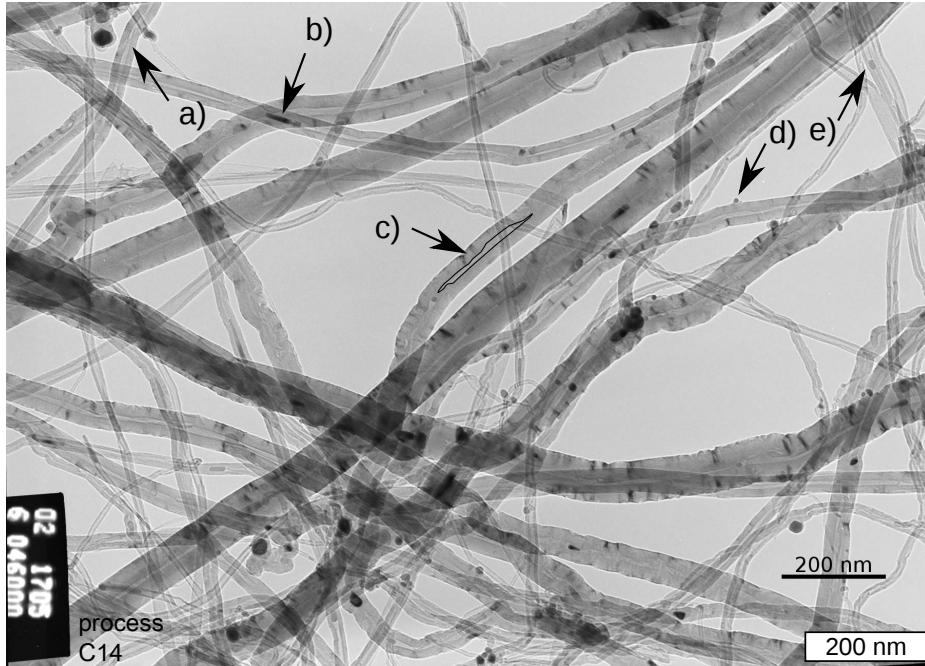


Abb. 4.2: TEM-Aufnahme von typischen in-house MWCNTs. Varianzen der Durchmesser und Wandstärken der CNTs sowie eingeschlossene und angelagerte Katalysatorpartikel (Eisen, Eisenoxid, Eisencarbid) sind sichtbar. Die Pfeile werden im Text erläutert.

der MWCNT. Der freie innere Durchmesser der MWCNTs ist oft nicht konstant; vgl. z.B. Pfeil c). Katalysatorpartikel können somit an den Spitzen der CNTs, im Inneren der CNTs und seltener in den Wänden der MWCNTs eingebaut, gefunden werden; vgl. Pfeil e).

Der Erwartungsbereich der min./max. intrinsischen CNT-Welligkeit ist in Abb. 4.3 zusammengefasst. Eine örtliche abrupte Änderung der CNT-Welligkeiten, wie in Abb.4.3a gezeigt, tritt äußerst selten auf. Dennoch bleibt für alle in-house MWCNTs festzuhalten, dass die laterale Amplitude der CNT-Welligkeit durchaus 20 μm betragen kann; vgl. Abb. 4.3b. Qualitativ lässt sich über alle CNT-Synthesen feststellen, dass die Welligkeit im Bereich mittlerer Aufwuchshöhe tendenziell am geringsten ist. Arrays, die eine ausgeprägte Welligkeit besitzen, wurden nicht für die APNCs genutzt; vgl. Beispiele der Abb. 4.3a-c. Global über die Gesamtlänge der CNTs betrachtet, erscheinen Welligkeiten im nm- bis μm -Bereich gering. Sie können jedoch die Eigenschaften von APNCs stark beeinflussen; vgl. Abschn. 3.2.1.

Der Aspekt potentieller Verunreinigung von CNTs mit Katalysatorpartikeln wird in Abb. 4.4 zusammengefasst. Es sind positive und negative Beispiele mit der Belegung der CNTs mit Eisen, -carbiden, -oxiden gezeigt. An den freien CNT-Enden der Array Oberfläche ist die höchste Anreicherung gegeben, wenn sich das CNT-Wachstum verlangsamt oder vollständig terminiert. Der hier verwendete CVD-Prozess wurde auf einen Kompromiss zwischen Längenwachstum und Verunreinigungen optimiert.

Der verwendete CVD-Prozess führt zu einer hohen Haftung der CNTs am Substrat. Die Notwendigkeit, große zusammenhängende Bereiche von CNT-Arrays zu gewinnen, führt zu einem hohen Verlust an CNTs; vgl. Abschn. 3.2.1. Der Übergang vom Si-Wafer zu den CNTs spiegelt den Ort

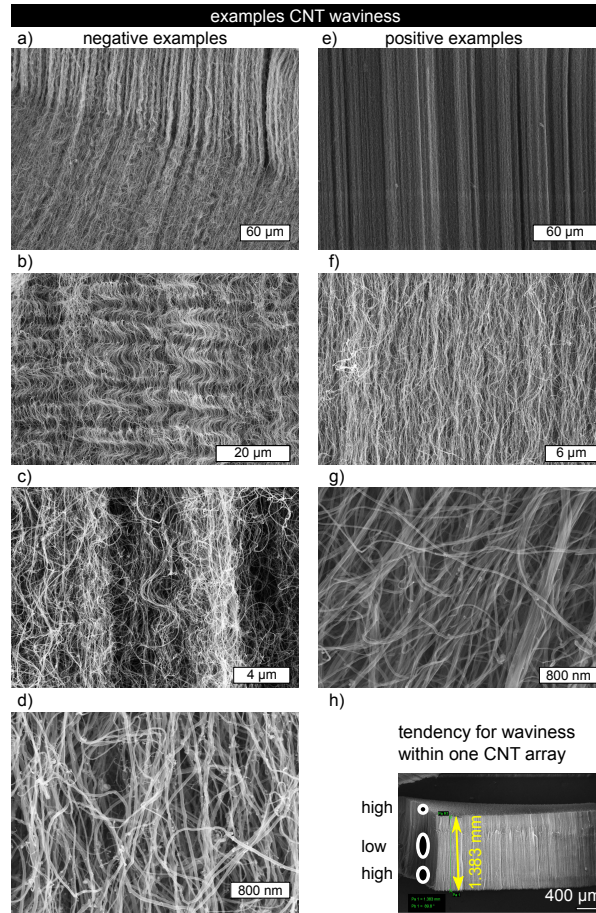


Abb. 4.3: Zusammenstellung zur intrinsischen CNT-Welligkeit. Die Abb. soll das zu erwartende Spektrum der bestehenden Synthese zusammenfassen: (a-d) CNTs hoher Welligkeit. (e-g) CNTs geringer Welligkeit. CNTs mit Welligkeiten wie in (a-d) gezeigt, wurden für die Herstellung von APNCs vermieden.

der Wachstumsinitiierung wider. Diese Bereiche wurden in der Phase der Optimierung der CNT-Synthese umfangreich untersucht. Exemplarische Beobachtungen von abgetrennten Unterseiten der CNT-Arrays sind in Abb. 4.5 gezeigt. Die Abb. 4.6 zeigt eine Seitenansicht eines gebrochenen Si-Wafers mit CNT-Array. Über die hohe Anzahl der Synthesen lässt sich keine einheitliche Tendenz finden. Folgende Beobachtungen können regelmäßig gemacht werden:

- Senkrecht aufwachsen mit Verunreinigungen; vgl. Abb. 4.5a-b
- Senkrecht aufwachsen ohne Verunreinigungen; vgl. Abb. 4.5c-e
- Ausgeprägtes laterales CNT-Wachstum; vgl. Abb. 4.5f-g

Ob ein hohes Maß an Querwachstum oder das direkte senkrechte Aufwachsen eine niedrige Haftung begünstigt, bleibt ungeklärt. Der Einfluss der sich aus Ferrocen bildgebenden Schicht aus Eisen, Eisen und/oder Eisencarbid/oxiden ist weiter zu untersuchen. In der Optimierung der Synthese konnte das Problem der Adhäsion nicht gelöst werden. CNTs wurden für APNCs genutzt, solange ausreichend große und in der Struktur-intakte Fragmente von CNT-Arrays, die die Ausschlusskriterien (vgl. Abschn. 3.2.1) erfüllen, gewonnen werden konnten. Bei der Umorientierung der Arrays zu Buckypapern

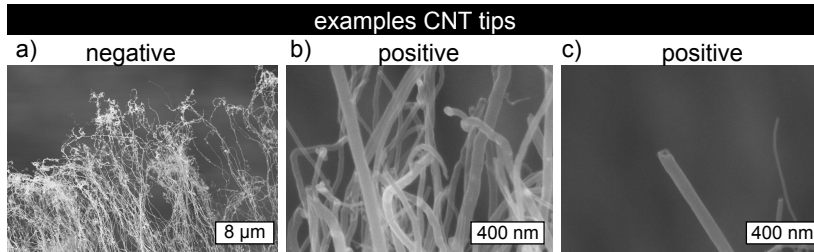


Abb. 4.4: SEM-Aufnahmen von CNT-Enden an der Oberseite der CNT-Arrays. a) Beispiel von CNT-Enden mit vielen Verunreinigungen und vereinzelt Sekundärwachstum b-c) Beispiele von CNT-Enden, die quasi frei von Verunreinigungen sind.

wurde stets die Richtung, in der die Abtrennung erfolgte, berücksichtigt. Die Abb. 4.8 schließt die Zusammenfassung der nicht-quantifizierbaren CNT-Merkmale ab. Es sind dort die Welligkeit und Ausrichtung von CNTs nach der Umorientierung zu Buckypapern gezeigt.

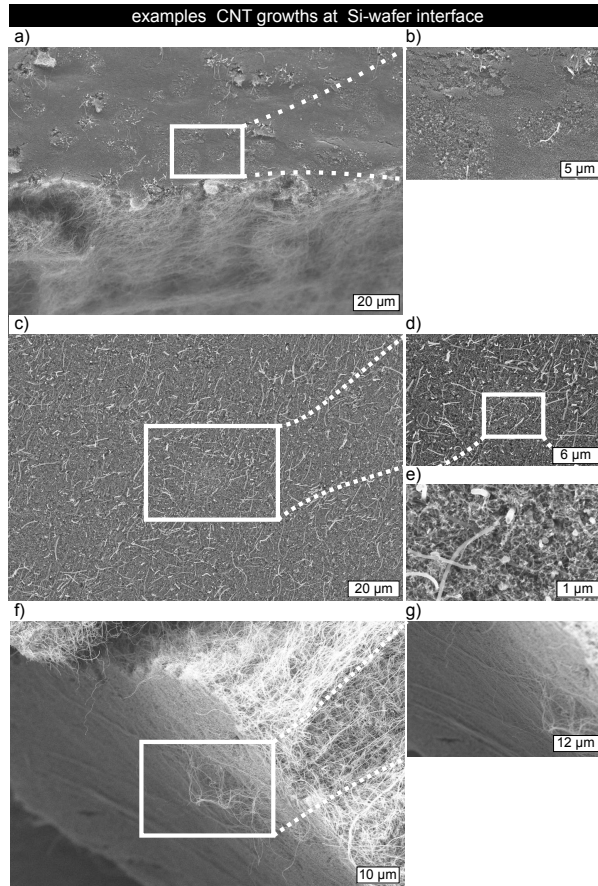


Abb. 4.5: SEM-Aufnahmen von Unterseiten von CNT-Arrays. Auch in erfolgreichen Synthesen, d.h. hohem Längenwachstum, können drei Fälle des Interfaces CNT/Substrat beobachtet werden: a-b) Senkrecht CNT-Wachstum mit Verunreinigungen. c-e) Wachstum ohne Verunreinigungen. f-g) Unterseite eines CNT-Arrays mit ausgeprägtem Querwachstum von CNTs.

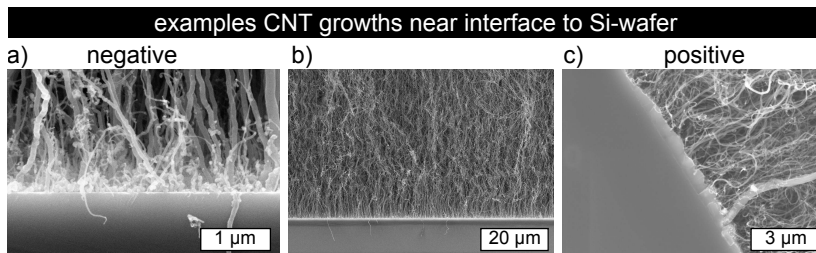


Abb. 4.6: SEM-Aufnahmen des Interfaces MWCNTs zu Si-Wafer: a) Beispiel mit vielen Verunreinigungen Eisenverbindungen, amorpher Kohlenstoff, sekundäres CNT-Wachstum, $d \approx 2 \mu\text{m}$). b) CNT-Array mit hohen intrinsischen CNT-Welligkeiten. c) CNT-Array mit hoher CNT-Welligkeit, geringem Querwachstum und wenig Verunreinigungen.

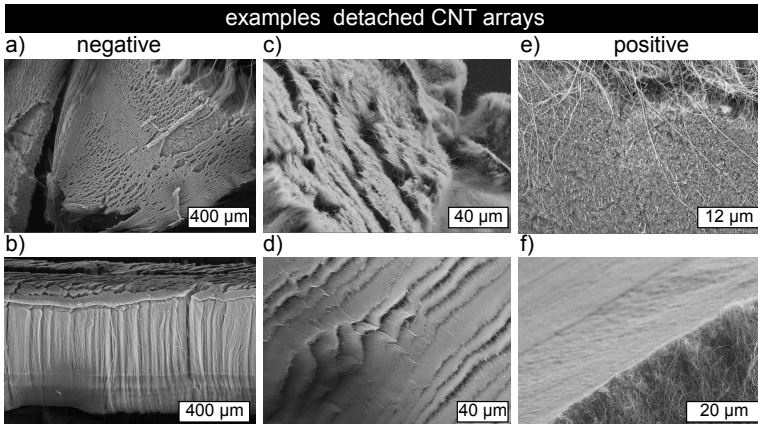


Abb. 4.7: SEM-Aufnahmen von Unterseiten vom Substrat abgelöster CNT-Arrays (via Rasierklinge). a-b) Hohe Unordnung durch Abtrennung führt zum Ausschluss für APNCs. c-d) Wenn der Anteil umorientierter CNTs-Enden klein ($l \lesssim 100 \mu\text{m}$) ist, können diese teilweise für APNCs genutzt werden (die Orientierung durch die Abtrennung wird bei der Herstellung der APNCs berücksichtigt). e-f) Beispiele von Abtrennungen, die für die Herstellung von APNCs ohne Einschränkungen geeignet sind.

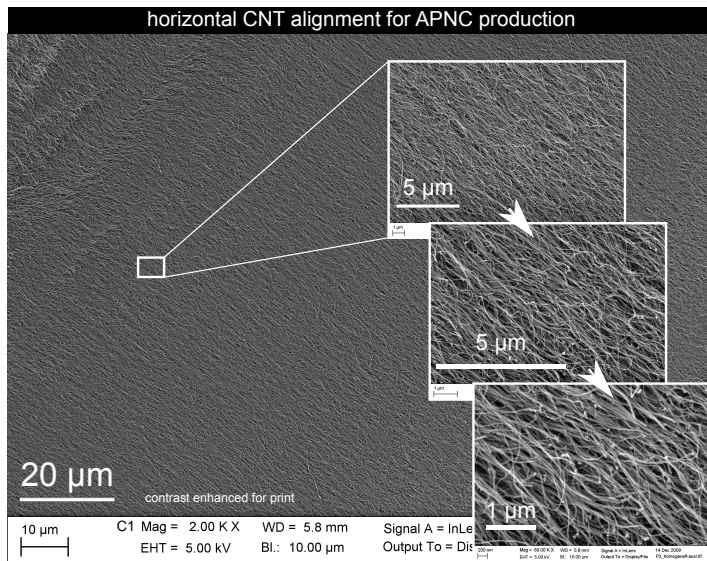


Abb. 4.8: SEM-Aufnahme eines CNT-Buckypapers, das aus CNT-Arrays gewonnen und für die Herstellung von APNCs gestapelt wird. Es ist eine recht hohe Güte der CNT-Orientierungen möglich. Die intrinsische CNT-Welligkeit und einzelne quer orientierte CNTs lassen sich nicht vermeiden.

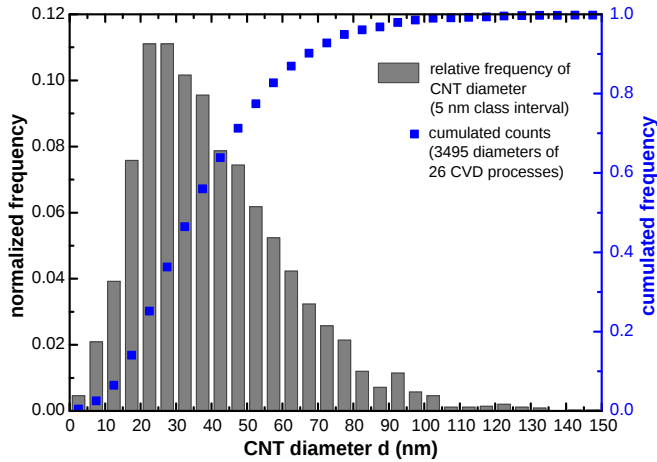


Abb. 4.9: Häufigkeitsverteilung von Durchmessern der MWCNTs, die für APNCs genutzt wurden. Es wurden $n \approx 3500$ CNTs aus 26 CVD-Prozessen ausgewertet. Mit jeweils ca. 11 % treten die Durchmesserklassen $d = 20\text{-}25$ nm und $d = 25\text{-}30$ nm auf. 50 % der MWCNTs besitzen einen Durchmesser $d < 35$ nm.

Ergebnisse MWCNT-Synthese: quantifizierbare Merkmale Die Abb. 4.9 - 4.12 fassen die in dieser Arbeit quantifizierbaren Eigenschaften der CNTs zusammen. Die Abb. 4.9 zeigt die Durchmesserverteilung der hier für APNCs genutzten in-house MWCNTs. Die Statistik basiert auf ca. 3500 Durchmessern aus 26 CVD-Prozessen (SEM: 65k; 1024x786 px; Vermessung via “imageJ”). Am häufigsten weisen die CNTs die Durchmesserklassen 20-25 nm und 25-30 nm auf. Ca. 22 % der CNTs liegen in diesen Klassen. Ca. 50 % aller CNTs besitzen Durchmesser $d < 35$ nm. Ca. 80 % der CNTs haben Durchmesser $d < 55$ nm. Nur vereinzelt sind CNTs mit $d > 100$ nm beobachtet worden. Es kann mit ca. 20-40 Wänden für eine typische in-house MWCNT gerechnet werden; vgl. TEM. Bei CNTs der Längen zwischen $l > 1,3$ mm-1,7 mm ergeben sich die folgenden Aspektverhältnisse: $l/d > 42\,000$ für 50 % der CNTs, $l/d > 20\,000$ für 80 % der CNTs, die später in APNCs genutzt wurden³⁶.

Die Abb. 4.10 zeigt sechs Raman-Spektren ($\lambda \approx 633$ nm Laser) mit CNTs aus verschiedenen CVD-Prozessen der in-house MWCNTs. Die I_D/I_G -Band-Verhältnisse bewegen sich für typische in-house CNTs im Bereich von $I_D/I_G \approx 0,37\text{-}0,75$. Zum Vergleich sind Spektren von SWCNTs (Elicarb) und DWCNTs (Nanocyl) gezeigt. Diese sollen repräsentativ für das heutige technische Maximum an defektarmen CNTs stehen. Die in dieser Arbeit vorgenommene Optimierungen des CVD-Prozesses scheinen neben gesteigertem Längenwachstum zeitgleich zu einer verringerten Anzahl von Gitterdefekten im Vergleich zum Ursprungsprozess geführt zu haben; vgl. K. PREHN [169]. Typische kommerzielle MWCNTs, wie die hier verwendeten Nanocyl NC7000 und Baytubes C150P, weisen Verhältnisse von $I_D/I_G \approx 1,3\text{-}1,7$ auf.

Die TGA-Analyse bestätigt die geringe Defektdichte der in-house MWCNTs; vgl. Abb. 4.11. Das Maximum der Dekompositions-Rate liegt bei $T \approx 660$ °C. Ca. 25 % der CNTs widerstehen dieser Temperatur. Kommerzielle MWCNTs des Typs C150P weisen eine deutlich geringe Oxidationsbeständigkeit auf; vgl. Massenverlust $m/m_{ges} \approx 20$ % bis $T \approx 520$ °C, $m/m_{ges} \approx 50$ % bis $T \approx 540$ °C.

Die hohe Kristallinität der in-house CNTs wird auch in XRD-Messungen deutlich; vgl. Abb. 4.12. Es ist eine scharfe Begrenzung des d_{002} -spacings und der 'in-plane'-Reflexe (100) und (101) zu erkennen.

³⁶Zum Vergleich: Aspektverhältnisse von Baytubes C150P MWCNTs sind um den Faktor 16 bis 33 kleiner (Annahme: l/d maximal $10\ \mu\text{m} / 8\ \text{nm} = 1250$; vgl. [182, 183]).

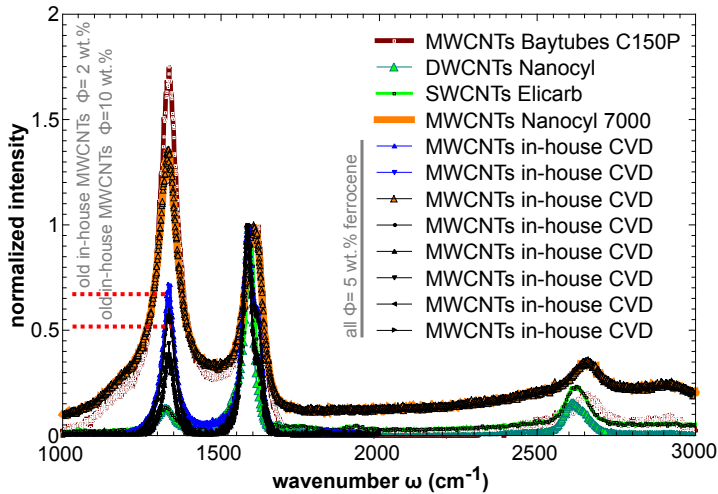


Abb. 4.10: Auswahl von 6 Raman-Spektren der hier verwendeten in-house MWCNTs im Vergleich zu qualitativ hochwertigen SWCNTs und DWCNTs. Es sind zudem Spektren von kommerziellen MWCNTs des Typs NC700 und C150P gezeigt. Mit einem Bereich von $I_D/I_G \approx 0,37-0,75$ der in-house MWCNTs stehen hohe Strukturqualitäten für die APNCs zur Verfügung.

Die hohe Intensität des (002)-Peaks (im Vergleich zu 'in-plane'-Reflexen) ist auf die dicken Wände der MWCNTs zurückzuführen; vgl. Graphit und Graphene in Abb. 2.15. Die (100)- und (101)-Peaks sind erwartungsgemäß weniger scharf getrennt als im reinen mineralischem Graphit; vgl. Abb. 2.15a-b, Quellen [127, 128]. Die geringere Separation ist typisch für MWCNTs und ist neben möglichen Defekten auf die lokalen Krümmungen von CNTs zurückzuführen; vgl z.B. Peaks in Abb. 2.14, Quelle [106].

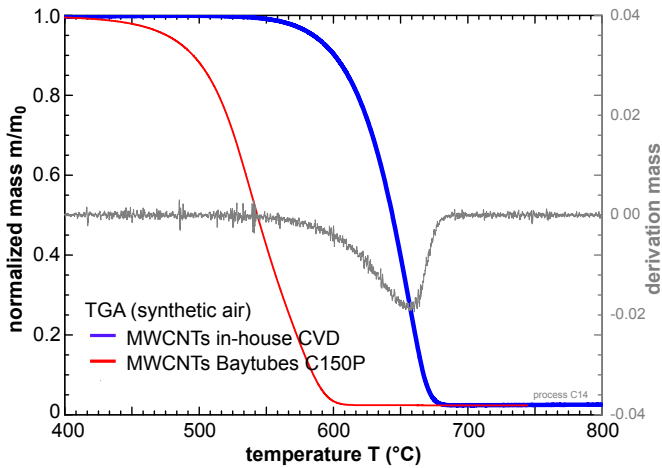


Abb. 4.11: Thermogravimetrische Analyse (TGA) zur indirekten Aussage über die Graphitisierungsgrade der MWCNTs. In synthetischer Luft dekomponieren 50 % der in-house MWCNTs bei $T \approx 640^\circ\text{C}$. Die kommerziellen MWCNTs Baytubes C150P weisen eine deutlich geringere Oxidationsbeständigkeit auf (50%; $\Delta T \approx -100^\circ\text{C}$).

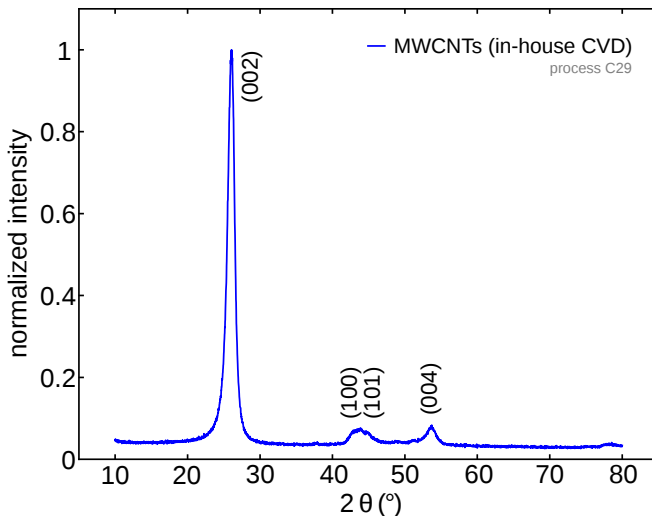


Abb. 4.12: XRD-Spektrum typischer in-house MWCNTs (verpresst $V \approx 1 \text{ cm}^3$). Die scharfen (002) und (004) Reflexe weisen auf eine homogene Verteilung des d-spacings der Graphitwände hin. Die mangelnde Separation der (100) und (101) Reflexe im Vergleich zu idealen Graphenen/Graphit sind auf die Krümmungen der CNTs und Imperfektionen des 'in-plane' Gitteraufbaues zurückzuführen.

4.1.2 APNCs/RPNCs: Herstellung

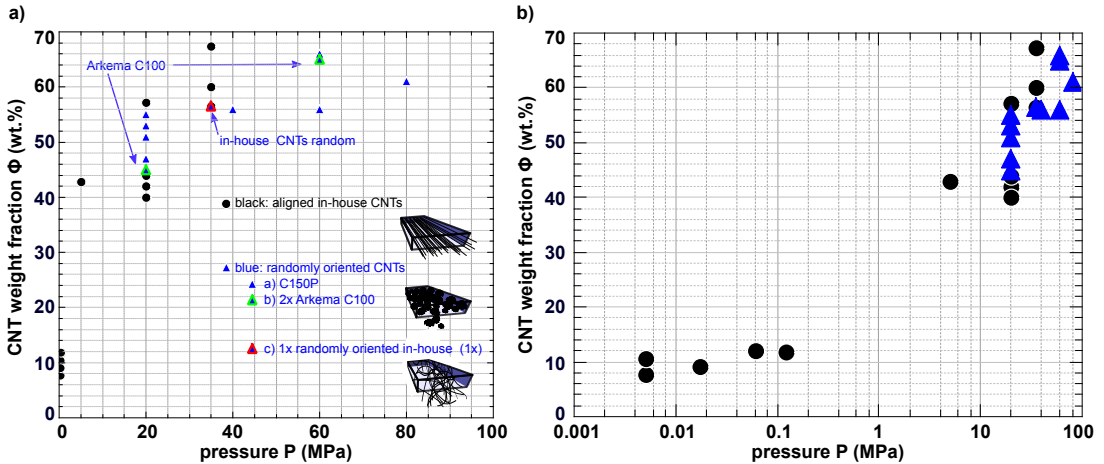


Abb. 4.13: Mit dem Heißpress-Verfahren erzielbare CNT-Gewichtsanteile Φ der APNCs/RPNCs versus aufgebrachtem Druck P . a) CNT-Gewichtsanteile (via TGA) für das Epoxidharzsystem RIMR 135/RIMH 137. APNCs: gerichtete in-house MWCNTs (schwarze Punkte), RPNCs: Baytubes C150P Primäragglomerate (blaue Dreiecke) und exemplarisch für Arkema C100 MWCNT Primäragglomerate (blau/grüne Dreiecke) sowie ungerichtete in-house MWCNTs (rot/blaue Dreiecke). b) wie a) nur in logarithmischer Auftragung des Drucks P .

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens, das möglichst einen variablen CNT-Füllgrad für die hier zu charakterisierenden APNCs und RPNCs ermöglicht. Aus den Arbeiten resultierte das finale Verfahren zur Presse-Infiltration unter Nutzung einer semipermeablen Membran; vgl. Patent [155]. Die Abb. 4.13a zeigt resultierende CNT-Gewichtsanteile über dem aufgebrauchten Druck für die verschiedenen MWCNTs dieser Arbeit und dem Epoxidharzsystems RIMR-135/RIMH 137. Die Abb. 4.13b zeigt Daten in einer semi-logarithmischen Auftragung. Für die Baytubes C150P wurden Drücke von bis zu $P_{max} = 80$ MPa genutzt. Für die wenig verfügbaren in-house MWCNTs wurden Drücke bis max. $P_{max} \approx 35$ MPa genutzt. Alle Gewichtsanteile basieren auf TGA-Messungen an finalen APNCs/RPNCs. Alle Proben zeigen einen steilen Anstieg der Gewichtsanteile im Bereich niedrigerer Drücke von $P \approx 0,01$ -20 MPa; vgl. Abb. 4.13. Der Anstieg verflacht zunehmend im Bereich von ca. $P = 20$ -50 MPa. Bei dem gewählten maximalen Druck von $P_{max} = 35$ MPa für APNCs resultieren Füllstoffanteile von $\Phi \approx 60$ -70 wt.%. Prinzipiell ist ein ähnliches Verhalten von $\Phi(P)$ für alle CNTs und PNCS gegeben (APNCs/RPNCs: in-house MWCNTs und RPNCs: C150P MWCNTs). Die hier hergestellten Dicken von $d \approx 300$ -500 μm sind im Vergleich zu angrenzenden Arbeiten über APNCs recht hoch; vgl. Grundlagen Abschn. 7.2.1 u. Veröffentlichung [170]. Wird auf kommerzielle CNT-Agglomerate ausgewichen, lassen sich mit dem Verfahren [155] hoch gefüllte RPNCs mit Dicken von $d = 2$ cm unter einfachen Laborbedingungen herstellen; Anhang 7.2.6.

4.1.3 APNCs/RPNCs: Mechanische Eigenschaften

Spannungs-Dehnungsverläufe für APNCs und RPNCs verschiedener CNT-Orientierungen und Gewichtsanteile sind in Abb. 4.14 gezeigt. Die Zugfestigkeiten sind als nicht zuverlässig anzusehen; vgl. Ausführungen Abschn. 3.3.6. Die Auswahl der Messkurven in Abb. 4.14 deckt das Spektrum an verschiedenen CNT-Orientierungen (APNCs-|| und APNCs- \perp), der Arten der MWCNTs (RPNCs: in-

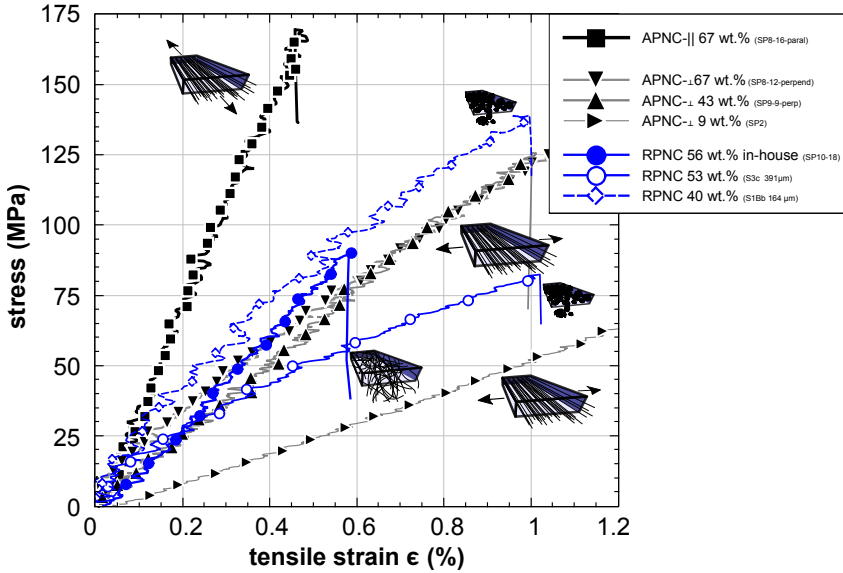


Abb. 4.14: Spannungs-Dehnungskurven von APNCs und RPNCs für eine Auswahl verschiedener Orientierungen und Gewichtsanteile von CNTs.

house und C150P) und der CNT-Gewichtsanteile (von $\Phi = 9$ wt.% - 68 wt.%) ab.

Höchster E-Modul hier wird für ein APNC-|| mit 68 wt.% eingebetteter in-house CNTs erreicht. Die Probe versagt bei $UTS = 169$ MPa bei $\epsilon \approx 0,458$ % und weist eine Steifigkeit von $E = 37$ GPa auf. Ein APNC-⊥ 68 wt.% weist eine deutlich geringere Steifigkeit von ca. $E = 12$ GPa auf (Aufleimerversagen bei $\sigma \approx 126$ MPa, $\epsilon \approx 1,04$ %). Die RPNCs und APNCs-⊥ weisen im mittleren Füllgradbereich dieser Studie (40 wt.% - 56 wt.%) ähnliche Steifigkeiten auf. Ein APNC-⊥ mit 9 wt.% zeigt von allen Proben die geringste Steifigkeit von $E \approx 5$ GPa und höchste Bruchdehnung ($\epsilon \approx 2,6$ %, $UTS \approx 129$ MPa). Für die spätere Diskussion ist herauszuheben, dass sich C150P-basierte RPNCs mechanisch ähnlich wie APNCs-⊥ verhalten (vgl. E und UTS bei 43 wt.% und 67 wt.%). Dieses entspricht nicht den Erwartungen an die CNT-Orientierungen und steht im Widerspruch zu den sehr unterschiedlichen elektr. Leitfähigkeiten; vgl. Diskussion in Abschn. 4.1.4.

Abb. 4.15 zeigt die aus den Spannungs-Dehnungsverläufen ermittelten E-Moduln über die CNT-Gewichtsanteile in einem Balkendiagramm. Für APNCs-|| ist eine nahezu lineare Zunahme der E-Moduln über dem Füllgrad festzustellen. Für APNCs-⊥ scheint eine Grenze der E-Moduln bei $E = 12$ GPa erreicht zu sein, selbst wenn mehr als $\Phi > 40$ wt.% CNTs eingebettet werden.

Für RPNCs ergibt sich ein heterogenes Bild, je nachdem ob kommerzielle CNT-Agglomeraten oder in-house MWCNTs genutzt werden. Zwei C150P-basierte RPNCs ($\Phi = 51$ wt.% u. 53 wt.%) weisen mit $E \approx 6-7$ GPa im Vergleich zu benachbarten APNCs-⊥ (vgl. Füllgrad, in-house MWCNTs) deutlich geringere E-Moduln auf. Dieses widerspricht den Erwartungen an den Anteil von Volumenanteilen, die in Lastrichtung ausgerichtet sind; vgl. Diskussion in Abschn. 4.1.8. Die RPNCs mit $\Phi \approx 56$ wt.% in-house MWCNTs weisen einen E-Modul von $E \approx 15$ GPa auf. Sie liegen erwartungsgemäß zwischen Kennwerten benachbarter APNCs-|| und APNCs-⊥.

Für APNCs-|| ist somit eine nahezu lineare Skalierung des E-Moduls zu beobachten. In der hier gegebenen Kombination aus Material und Methoden sind für APNCs-|| maximal $E = 37$ GPa bei $\Phi \approx 68$ wt.%

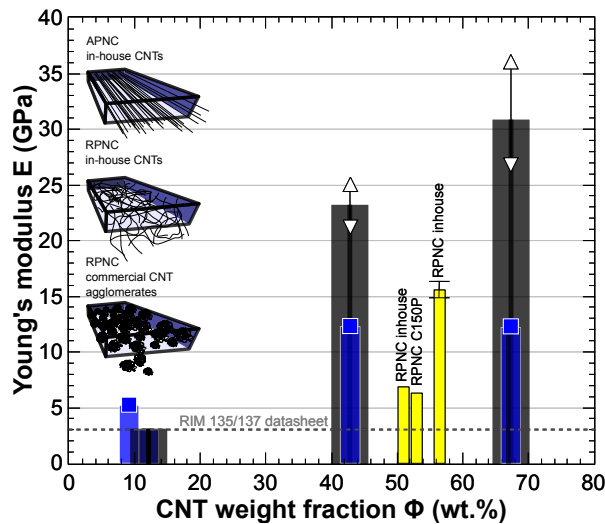


Abb. 4.15: E-Moduln der APNCs/RPNCs über dem CNT-Gewichtsanteil. APNCs-|| zeigen eine annähernd lineare Zunahme der E-Moduln bis zu $E = 37$ GPa bei $\Phi = 68$ wt.%. Dieses entspricht etwa dem 12-fachen E-Modul des eingesetzten Epoxidharzes. Für APNCs- \perp und RPNCs (in-house - u. C150P MWCNTs) scheint ab $\Phi > 40$ wt.% keine Steigerung des E-Moduls mehr erreichbar zu sein.

erreichbar. Dieses entspricht dem 12-fachen E-Modul des verwendeten Epoxidharzes. Für APNCs- \perp scheinen hier maximal $E \approx 12$ GPa erreichbar zu sein, selbst wenn mm-lange in-house MWCNTs genutzt werden. Dieses entspricht dem 4-fachen E-Modul des Epoxidharzes. RPNCs, die auf kommerziellen CNT-Agglomeraten basieren, zeigen deutlich geringere Steifigkeiten. Die Zugfestigkeiten werden durch die Unsicherheiten, die sich beim Testen von Dünnschichten ergeben, als unzuverlässige aber konservative untere Abschätzungen betrachtet. Die Ergebnisse zu den Zugfestigkeiten finden sich in der Abb. 7.6 des Anhangs. Im Abschn. 4.1.8 folgt die Diskussion und der Vergleich zur Literatur.

4.1.4 APNCs/RPNCs: Elektrische Eigenschaften

Die Abb. 4.16 zeigt für die für die APNCs/RPNCs ermittelten elektr. Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des CNT-Gewichtsanteils im Bereich von $\Phi \approx 10$ -70 wt.%. Die Abb. 4.16 zeigt eine lineare Skalierung. Die Abb. 4.17 zeigt eine doppelt-logarithmische Skalierung, um auch niedrige Leitfähigkeiten $\sigma < 1000$ S/m bei $\Phi \approx 10$ wt.% darzustellen. In Abb. 4.17 sind zusätzliche Datenpunkte, ermittelt an kleineren Unterproben (für TGA und Zugversuche), der APNCs/RPNCs gezeigt.

Bei den niedrigsten Füllgraden dieser Studie im Bereich von $\Phi \approx 9$ -12 wt.% überschneiden sich die Werte der elektr. Leitfähigkeiten der APNCs-|| und APNC- \perp ; vgl. Abb. 4.17. Als Grund hierfür wird die niedrigere Güte der in-plane Ausrichtung bei niedrigen Drücken vermutet; vgl. Schema der Abb. 3.7.

Im mittleren Füllgradbereich um die $\Phi \approx 42$ wt.% können einzelne APNCs-|| elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma \approx 26000$ S/m aufweisen. APNCs- \perp ähnlichen Füllgrades weisen elektr. Leitfähigkeiten von ca. $\sigma \approx 13000$ S/m auf. Für APNCs-|| kann auch oberhalb von $\Phi > 40$ wt.% eine nahezu lineare Zunahme der elektr. Leitfähigkeit mit steigenden Füllgrad beobachtet werden; vgl. Abb. 4.16; vgl. Fit $\sigma(\Phi)$ in

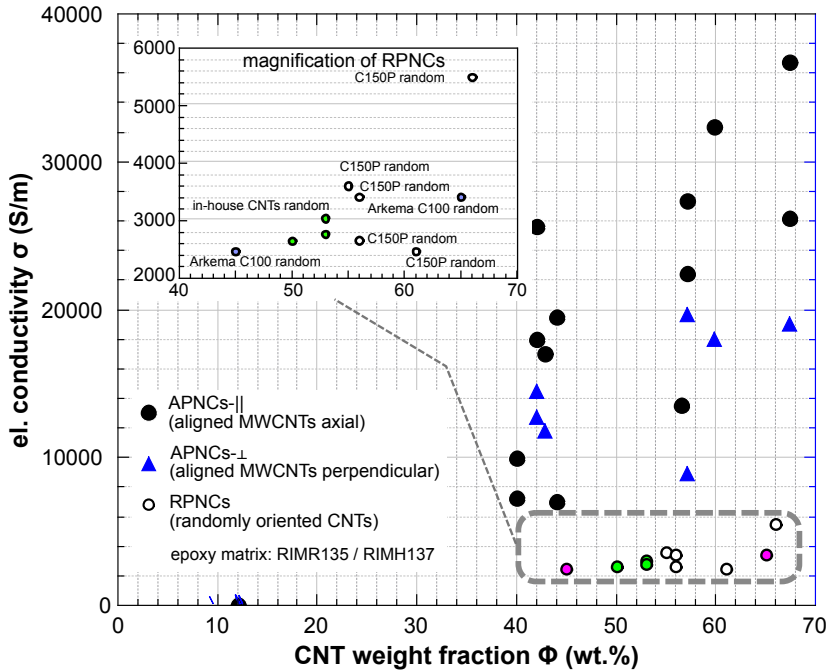


Abb. 4.16: Elektrische Leitfähigkeiten der APNCs und RPNCs über dem CNT-Gewichtsanteil in linearer Skalierung. Messungen bei Stromleitung entlang der CNT-Orientierung (APNCs-||) sind als schwarze Punkte, Messungen mit Stromleitung senkrecht zur CNT-Orientierung (APNCs-⊥) als blaue Dreiecke gezeigt. Alle APNCs-|| und APNCs-⊥ basieren auf in-house MWCNTs. Es ist ein vergrößerter Ausschnitt für RPNCs, die auf folgenden CNTs basieren, gegeben: in-house MWCNTs, Baytubes C150P und Arkema C100.

Abschn. 4.1.8. Unter gegebenen Bedingungen (vgl. CNT-Welligkeiten) scheinen APNCs-⊥ ein Plateau zwischen $\sigma \approx 18000\text{--}20000$ S/m für hier maximale Füllgrade von $\Phi = 55\text{--}68$ wt.% zu erreichen; vgl. Abb. 4.16. Der Maximalwert dieser Arbeit wird für ein APNC-|| mit $\sigma_{APNC-||} = 37000$ S/m bei $\Phi = 68$ wt.% erreicht. Ausgenommen sind hier einzelne kleine Proben (Zug-, TGA-Proben), die vereinzelt höhere elektr. Leitfähigkeiten aufweisen; vgl. Abb. 4.17.

Für RPNCs liegen die ermittelten Werte der elektr. Leitfähigkeiten bei hohen Füllstoffgraden von $\Phi \approx 45\text{--}65$ wt.% eng in einem Bereich von $\sigma \approx 2200\text{--}3800$ S/m³⁷ zusammen. Dieses Intervall scheint wenig von der Art der verwendeten CNTs abzuhängen. Die Leitfähigkeiten entsprechen damit ca. 1/5 der Leitfähigkeiten von APNCs-|| vergleichbaren Füllgrades. Oberhalb von $\Phi \approx 45\text{--}65$ wt.% scheint für RPNCs keine signifikante Steigerung der elektr. Leitfähigkeiten erreichbar zu sein. Die Werte der RPNCs variieren geringer als für APNCs; vgl. Kritik in Abschn. 3.2.1. Die überwiegende Anzahl der RPNCs basieren auf Baytubes C150P. Vorbehaltlich der kleineren Probenanzahl, sind keine signifikanten Unterschiede für $\sigma(\Phi)$ im Vergleich zu RPNCs, die auf Arkema C100 basieren, festzustellen. Für RPNCs mit mm-langen und defektarmen in-house MWCNTs zeigen ebenfalls keine signifikant höheren elektr. Leitfähigkeiten. Bei ähnlichen Gewichtsanteilen weisen APNCs-⊥ gegenüber RPNCs zum Teil 4-fache Werte für die elektr. Leitfähigkeit auf. Dieses entspricht nicht den Erwartungen bezüglich Volumenanteil und Längenabschnitten der CNTs in Richtung des Ladungstransportes. Alle vorliegenden mikroskopischen Untersuchungen, wie auch die mechanischen Charakterisierungen ge-

³⁷Die in Abb. 4.1.3 an einem einzelnen C150P-basierten RPNC (66 wt.%) deutlich höhere Leitfähigkeit von 5500 S/m kann hier nicht erklärt werden.

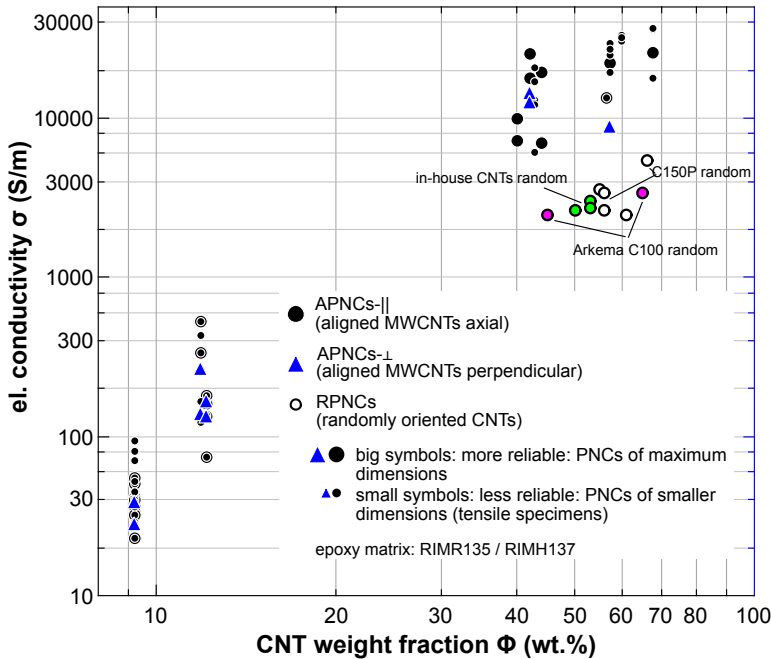


Abb. 4.17: Elektrische Leitfähigkeiten der APNCs und RPNCs über dem CNT-Gewichtsanteil in doppel-logarithmischer Auftragung. Hier sind zusätzliche Datenpunkte, gewonnen an APNCs/RPNCs mit kleineren Abmessungen (Zug- und TGA-Proben) gegenüber der Abb. 4.16, gezeigt. Messungen bei Stromleitung entlang der CNT-Orientierung (APNCs-||) sind als schwarze Punkte, Messungen mit Stromleitung senkrecht zur CNT-Orientierung (APNCs-⊥) als blaue Dreiecke gezeigt. Alle APNCs-|| und APNCs-⊥ basieren auf den in-house MWCNTs. Das Insert zeigt die elektr. Leitfähigkeiten der RPNCs für folgende MWCNTs: in-house, C150P und Arkema C100.

ben keine Hinweise auf eine denkbare Verkürzung der in-house MWCNTs bei dem Verpressen. Dass APNCs-⊥ höhere elektr. Leitfähigkeiten als RPNCs aufweisen, wird damit erklärt, dass - auch bei diesen hohen Füllgraden - scheinbar die Gesamtleitfähigkeit stärker von den Inter-CNT-Kontakten als vom Anteil der CNT-Längen in Leitungsrichtung dominiert wird. SEM-Untersuchungen zeigen, dass bei APNCs-⊥ durch gegebene CNT-Welligkeiten mit einer Vielzahl von direkten Kontakten zu rechnen ist. Die APNCs/RPNCs werden in Abschn. 4.1.8 mit den elektr. Leitfähigkeiten dispergierter CNT-PNCs verglichen. Eine gemeinsame Betrachtung aller CNT-basierten PNCS, zusammen mit den AG-PNCs, folgt im Abschn. 4.5.

4.1.5 APNCs/RPNCs: Piezoresistives Verhalten

Eine wichtige Motivation aller CNT-PNCs ist die Nutzung dieser als Multifunktionsmaterial mit intrinsischer Überwachung der mechanischen Dehnung via der Piezoresistivität. Die Veränderung des relativen elektr. Widerstandes³⁸ ($RR = \frac{R-R_0}{R_0} \cdot 100\%$) wird durch die Verzerrung des Leitungsnetzwerkes und durch die sich einhergehend ändernde CNT-Abstände verursacht. Vereinfachend wird oftmals vom "Sensing-Verhalten" gesprochen. Der sogenannte k-Faktor ($k = \frac{RR}{\epsilon}$) entspricht der Änderung des elektr. Widerstands pro Dehnung, normiert auf den Ausgangswiderstand. Das piezoresistive Verhalten von CNT-PNCs $\Phi > 5$ wt.% ist bisher unbekannt gewesen, ebenso der Einfluss verschiedener CNT-Orientierungen. Diese Arbeit charakterisiert folgende CNT-PNCs bezüglich ihres piezo-

³⁸"RR": 'relative restistance change'.

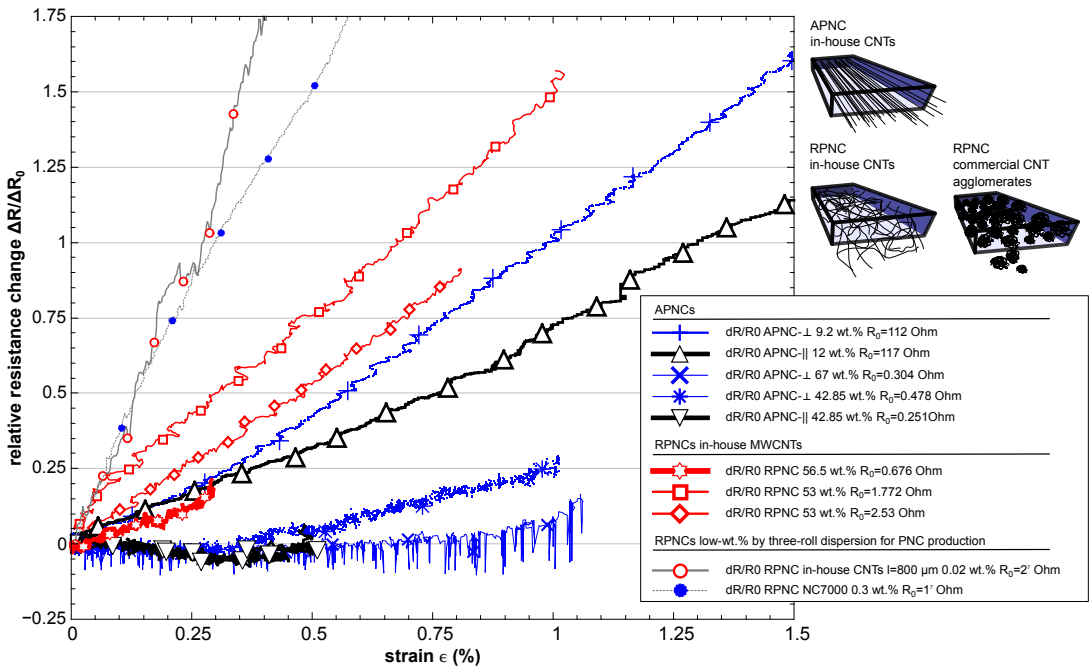


Abb. 4.18: Änderung des elektr. Widerstands, normiert auf den unbelasteten Zustand $\Delta R/\Delta R_0$ versus der mechanischen Dehnung. Gezeigt ist eine Auswahl von hoch gefüllten APNCs und RPNCs. Die Auswahl deckt einen großen Bereich der hier hergestellten PNCS von $\Phi = 9,2-56,5$ wt.% und verschiedene CNT-Arten und Orientierungen (APNCs- \parallel : schwarz, APNCs- \perp : blau; RPNCs: rot) ab. Die initialen Widerstände ohne Belastung sind in der Legende gegeben.

resistiven Verhaltens:

- (i) hoch gefüllte APNCs (in-house MWCNTs),
- (ii) hoch gefüllte RPNCs (in-house MWCNTs),
- (iii) niedrig gefüllte RPNCs (CNTs: C150P, NC7000; dispergiert; $\Phi < 0,5$ wt.%).

Diese Verläufe von RR versus ϵ für diese PNCS ist in der Abb. 4.18 gezeigt. Die RPNCs mit niedrigem Füllgrad sind Stand der Technik; vgl. [184]. Sie werden hier für die Diskussion und Anknüpfung an ältere Forschungsliteratur benötigt. Horizontales Messrauschen ist durch das gegebene Video-Extensometer verursacht; vertikales Messrauschen wird durch die teilweise sehr niedrigen elektrischen Widerstände verursacht.

Vergleich der APNCs: Im niedrigen bis mittleren Bereich des Füllgrads wurden zwei APNCs- \parallel von $\phi = 12$ wt.% und 43 wt.% untersucht. Das APNC- \parallel 12 wt.% ($R_0 = 117 \Omega$) weist grob einen linearen Anstieg von $RR \approx 0,75$ % bei Dehnungen bis $\epsilon \approx 0,5$ % auf. Das zweite APNC- \parallel 42 wt.% ($R_0 = 0,251 \Omega$) zeigt quasi keine Veränderung von RR bis zum frühen Versagen bei $\epsilon \approx 0,5$ %. Drei APNCs- \perp mit Füllgraden von $\Phi = 9$ wt.%, 42 wt.% und 67 wt.% wurden untersucht. Hierbei ist eine eindeutige Abnahme der Sensitivität ($\Delta RR/\Delta \epsilon$) mit steigendem Füllgrad zu beobachten. Das APNC- \perp mit dem höchsten Füllgrad von $\Phi = 67$ wt.% ($R_0 = 0,304 \Omega$) zeigt quasi keine Veränderung von RR bis zum Versagen bei $\epsilon \approx 1\%$.

Im direkten Vergleich von Messungen senkrecht und parallel der Orientierungen der in-house CNTs deuten die Ergebnisse darauf hin, dass APNCs- \perp scheinbar eine höhere Widerstandsänderung als

APNCs-|| aufweisen, auch wenn ähnliche initialen Widerstände R_0 vorliegen³⁹.

Vergleich APNCs zu RPNCs: Die RPNCs ($\Phi \approx 53\text{-}56$ wt.%) der Abb. 4.18 basieren auf den gleichen in-house MWCNTs, wie die APNCs. Für die RPNCs lässt sich eine höhere Sensitivität, als für APNCs-|| ähnlichen Füllgrads feststellen. Nur bei sehr geringen Füllgraden weisen APNCs unter senkrechter oder axialer Zugdehnung ähnliche Steigungen wie RPNCs von $\Phi \approx 53\text{-}56$ wt.% auf; vgl. hierzu APNC- \perp 9 wt.% und APNC-|| 12 wt.%.

Vergleich der hoch gefüllten RPNCs zu dispersiv hergestellten RPNCs: Ein niedrig gefülltes RPNC, das 0,3 wt.% dispergierte⁴⁰ NC7000 MWCNTs enthält, weist einen linearen Verlauf mit hoher Steigung auf ($k = 3,31^{41}$). Ein RPNC, das 0,02 wt.% dispergierter in-house MWCNTs ($l = 800\text{-}1000$ μm) enthält, wurde hier zum Vergleich untersucht. Die Füllgrade beider dispergierter CNT-PNCs wurden so gewählt, dass ähnliche initiale Widerstände ($M\Omega$) vorliegen. Das RPNC, das auf mit den in-house MWCNTs basiert und den geringsten alle hier untersuchten Füllgrade aufweist, zeigt den höchsten k-Faktor von $k = 5,79^{42}$; vgl. Diskussion in Abschn. 4.1.8.

4.1.6 APNCs/RPNCs: Thermoelektrisches Verhalten

Eine Auswahl an APNCs und RPNCs verschiedener Füllgrade wurde bezüglich der Änderung des elektr. Widerstandes im Temperaturbereich $T = -95$ °C bis $+150$ °C mit $\dot{T} = 2$ K/min untersucht. Die Proben sind mechanisch unbelastet und für eine 4-Punktmessung kontaktiert. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten über der Temperatur ist in Abb. 4.19a in linearer Skalierung gezeigt. Die beiden APNCs mit 12 wt.% in-house MWCNTs weisen eine nahezu lineare Zunahme der elektr. Leitfähigkeiten mit Steigungen von $\Delta\sigma/\Delta T \approx 0,215\text{-}0,423$ S/m/°C auf⁴³. Die drei APNCs mit höhere Füllgraden ($\Phi = 57\text{-}60$ wt.%) weisen Steigungen im Bereich von $\Delta\sigma/\Delta T = 32,539\text{-}29,639$ S/m/°C auf⁴⁴.

Um die Proben mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten vergleichen zu können, sind in Abb. 4.19b die Verläufe $\sigma(T)$ auf die Raumtemperatur ($T = 23$ °C) normiert worden. Es wird deutlich, dass die relativen Änderungen der elektr. Leitfähigkeiten nur wenig von den Orientierungen der CNTs beeinflusst werden. Der Füllgrad dominiert die relative Änderung der elektr. Leitfähigkeiten. Für die beiden APNCs-|| mit einem CNT-Gewichtsanteil von 58 wt.% und 60 wt.% resultieren Steigungen von $\sigma/\sigma_{RT} \cdot 100\% = -17\%$ bis $+11\%$ im Intervall $T = -95$ °C bis 100 °C. Die beiden niedrig gefüllten Proben um $\Phi \approx 12$ wt.%, ein APNC-|| und ein APNC- \perp , zeigen eine Veränderung von ca. $\sigma/\sigma_{RT} \cdot 100\% = -10\%$ bis $+6\%$ bei Variation der Temperatur von $T = -95$ °C bis 100 °C.

Für die PNCs sind keine Veränderungen der Verläufe im Bereich der Glasübergangtemperatur des Epoxidharzes ($T_g = 80$ °C) zu beobachten. Ab Temperaturen $T > 100$ ° scheint sich die Matrix zu erweichen. In Abb. 4.19c sind die Messkurven als $\lg(\sigma)$ über $1/T$ gezeigt; vgl. Diskussion im Abschn. 4.1.8.

³⁹Vgl. bspw. Verläufe R/R versus ε von: APNC- \perp 9 wt.% ($R_0 = 112$ Ω) und APNC-|| 12 wt.% ($R_0 = 117$ Ω). Zudem: Auch bei höheren Füllgraden ($\Phi \approx 43$ wt.%) zeigt ein getestetes APNC- \perp eine höhere Sensitivität als ein vergleichbares APNC-||; vgl. Diskussion in Abschn. 4.1.8.

⁴⁰Via Dreiwalzwerk. Ausführung als Dünnschicht; vgl. [184].

⁴¹fit: enforced linear $\varepsilon = 0 - 1\%$ und $\Delta R(0) \stackrel{!}{=} 0$; $R^2 = 0,986$

⁴²(fit: enforced linear $\varepsilon = 0 - 1\%$ und $\Delta R(0) \stackrel{!}{=} 0$; $R^2 = 0,961$)

⁴³APNC-|| 11,85 wt.%.: 0,4288 S/m pro °C, $\sigma(T_{min}) = 514,3$ S/m (fit: linear: $-95,1$ °C - 100 °C; $R^2 = 0,997475$) APNC- \perp : 11,85 wt.%.: 0,2164 S/m pro °C, $\sigma(T_{min}) = 259,4$ S/m (fit: linear: $-92,6$ °C - 100 °C; $R^2 = 0,999945$)

⁴⁴APNC-||: 60 wt.%.: 49,6387 S/m pro °C; $\sigma(T_{min}) = 32267$ S/m (fit: linear: $-93,3$ °C - 100 °C; $R^2 = 0,998032$) APNC- \perp : 60 wt.%.: 44,3146 S/m pro °C, $\sigma(T_{min}) = 29903$ S/m (fit: linear: $-92,5$ °C - 100 °C; $R^2 = 0,999613$)

| APNC- \perp : 57,16 wt.%.: 32,5388 S/m pro °C, $\sigma(T_{min}) = 24589$ S/m (fit: linear: $-94,1$ °C - 100 °C; $R^2 = 0,999945$)

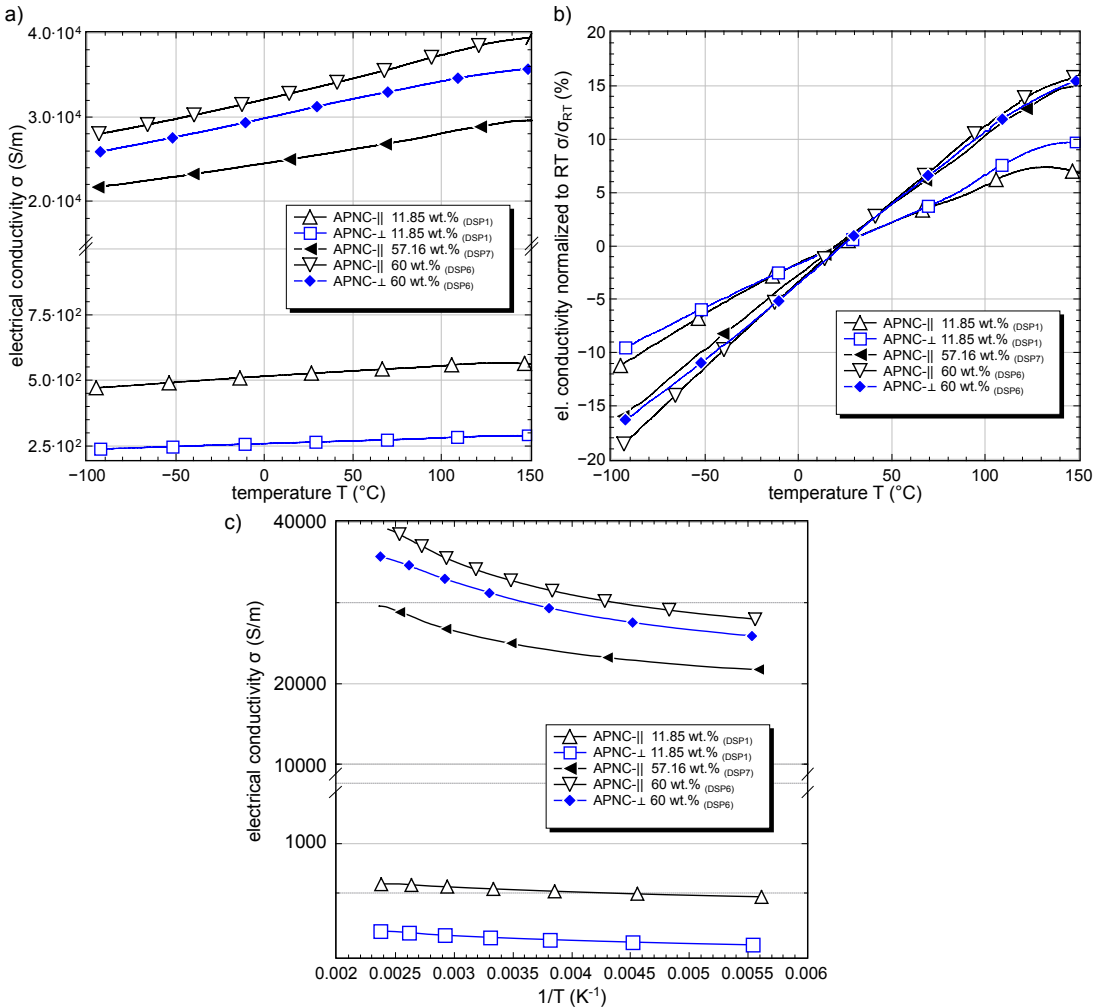


Abb. 4.19: Thermoelektrische Charakterisierung $\sigma(T)$ von APNCs. a) Elektrische Leitfähigkeit für APNCs-|| und APNCs-⊥ von $\Phi \approx 12$ wt.% und $\Phi \approx 60$ wt.% in dem evaluierten Temperaturbereich von $T \approx -95$ °C bis 150 °C. b) Auf Raumtemperatur (23 °C) normierte Änderungen der elektrische Leitfähigkeiten. Die Darstellung dient dem direktem Vergleich der TRCs ('temperature resistance coefficients'). c) Logarithmische Auftragung über die Inverse der absoluten Temperatur zur späteren Diskussion zu Modellen thermisch aktivierter Elektronenleitung.

4.1.7 APNCs/RPNCs: Morphologie und Fraktographie

Die Bruchflächen jedes hier hergestellten APNCs und RPNCs wurden via SEM untersucht. Die hohe elektr. Leitfähigkeit erlaubt hohe Auflösungen von $>60k$. Die Proben sind auf etwaige Fehlansichtungen der CNTs und Poren zu prüfen. Die Bruchflächen wurden in Serienaufnahmen vollständig erfasst.

Hier sind diese Untersuchungen in sechs Abbildungen zusammengefasst: Abb. 4.20 zeigt das gesamte Spektrum der Beobachtungen an APNCs/RPNCs. Es werden dabei auch atypische Beobachtungen gezeigt; vgl. auch Veröffentlichung [170]. Typische Beobachtungen hingegen sind in den Abb. 7.7 - 4.22 gezeigt. Da anhand der ersten Abbildung (Abb. 4.20) bereits alle Besonderheiten erklärt worden sind, werden die übrigen Abbildungen ausschließlich in ihren jeweiligen Bildunterschriften beschrieben.

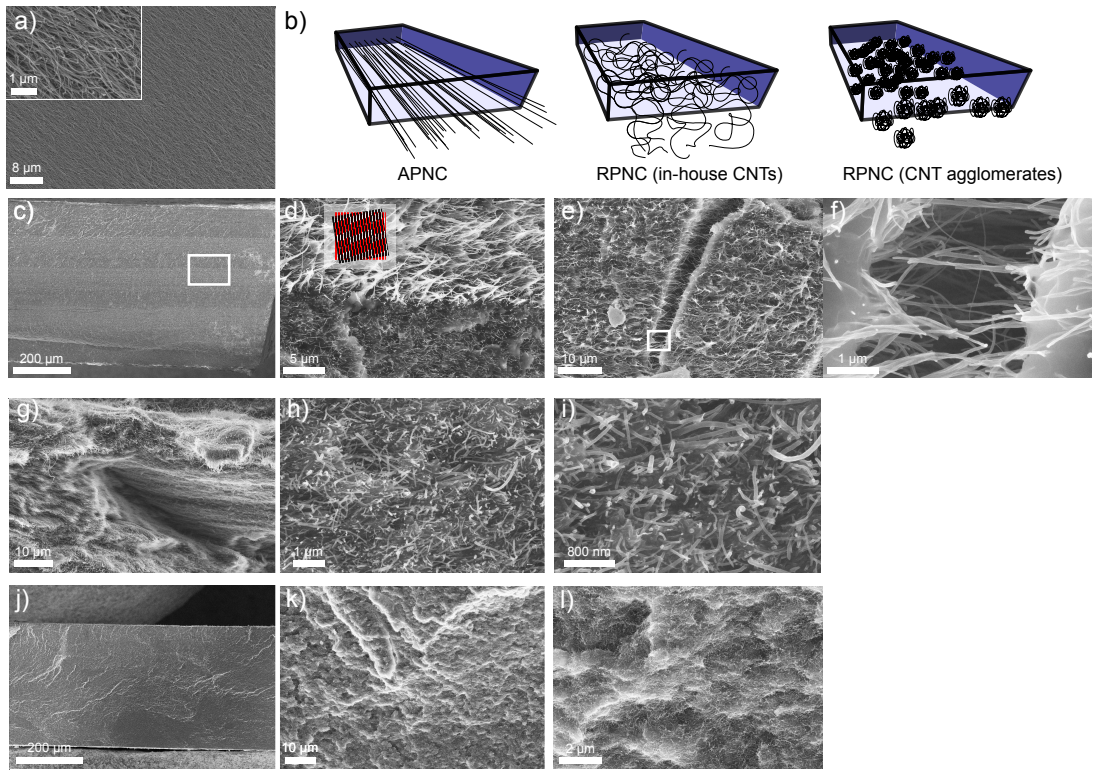


Abb. 4.20: SEM-Aufnahmen* exemplarischer Bruchflächen der APNCs/RPNCs. a) CNT-Buckypaper nach dem Walzen (ohne Polymer) zur Veranschaulichung der zu erwartenden Ausrichtung in APNCs. b) Schemata zur Veranschaulichung der APNCs/RPNCs. c-d) APNC $\Phi \approx 12$ wt.%. In diesem Beispiel ist der Aufbau aus einzelnen Lagen erkennbar. Es kann eine Abhängigkeit der 'CNT pull-out'-Längen von 'in-plane' Fehlorientierungen der Lagen festgestellt werden. e-f) Querriss zur Hauptbruchfläche: Es ist eine Umorientierung der CNTs und duktile Adhäsion der Matrix zu beobachten. g) Beispiel einer der größten hier beobachteten 'pull-out'-Längen (APNCs 56 wt.%). h-i) Beispiele typischer Morphologien von APNCs (vollständige Polymerfüllung, kurzen 'pull-outs') (APNCs-|| 56 wt.%). j-l) Typische Bruchflächen von C150P-basierenden RPNCs ($\Phi \approx 68$ wt.%). *für Druck Kontrast erhöht

Die Abb. 4.20a zeigt ein typisches CNT-Buckypaper, das aus der Umorientierung der CNTs via des Walzverfahrens resultiert (hier nicht gepresst u. ohne Polymer). Die Abb. 4.20b zeigt Schemata der inneren Morphologien der verschiedenen CNT-PNCs dieser Arbeit.

Die Fraktographie an APNCs-|| hat ergeben, dass bei Bruch orthogonal zu den CNT-Achsen meist kurze 'pull-out'-Längen zu beobachten sind. Trifft ein Riss in flacheren Winkeln auf die CNTs, werden i.d.R. längere 'pull-out'-Längen⁴⁵ beobachtet; vgl. Abb. 4.20c-d⁴⁶. Die gezeigte Probe ist das einzig APNCs dieser Arbeit, bei dem der Aufbau aus diskreten Lagen durch pull-out'-Längen und Rauigkeiten der Bruchoberfläche erkennbar ist.

Die Abb. 4.20e-f zeigen das einzige APNC dieser Arbeit, bei der ein Querriss zur Hauptebene beobachtet werden konnte. In dem Querriss kann eine Umorientierung der CNTs um 90° beobachtet werden. Die Umorientierung könnte auf mechanische Verschlaufung zwischen parallelen CNTs zurückzuführen sein; vgl. intrinsische CNT-Welligkeiten. Die 'pull-out'-Längen betragen ca. $l_{pull-out} \approx 1-3 \mu\text{m}$.

⁴⁵Lange 'pull-outs' werden oft in der Literatur als 'fringes' bezeichnet; man beachte die Trennung von 'fringes' im Zusammenhang zum Graphitgitter.

⁴⁶Lange 'pull-outs' werden oft in der Literatur als 'fringes' bezeichnet; man beachte die Trennung von 'fringes' im Zusammenhang zum Graphitgitter.

Die größten 'pull-out'-Längen ($l_{pull-out} \approx 20-30 \mu\text{m}$), die in der gesamten Arbeit beobachtet wurden, sind in Abb. 4.20g gezeigt (APNC $\Phi > 60 \text{ wt.}\%$). Zudem wurde in keinem anderen APNC ein so ausgeprägter Versatz der Hauptbruchebene beobachtet, wie in Abb. 4.20g gezeigt.

Die Teilabbildungen 4.20h-i zeigen Bruchoberflächen typischer APNCs. Die Mehrheit der APNCs zeigen einen ebenen Verlauf der Hauptbruchflächen und weisen i.d.R. kleine 'pull-out'-Längen auf ($l_{pull-out} \lesssim 1 \mu\text{m}$).

Die typische hohe Packungsdichte und vollständige Füllung der Inter-CNT-Volumina mit Polymer⁴⁷ ist in den Teilabbildungen 4.20h-i zu erkennen. Bruchflächen von RPNCs, die auf C150P MWCNTs basieren sind in Abb. 4.20j-l gezeigt. Diese RPNCs, die aus kompaktierten Primäragglomeraten bestehen, zeigen eine ausgeprägte Rauigkeit der Bruchoberflächen. Es sind teils signifikante Ablenkungen der Hauptrissebene zu beobachten (bis zu ca. 300-500 μm). Auf kleiner Ebene betrachtet, ist eine facettenartige Rauigkeit zu erkennen. Diese feinere Rauigkeit besitzt charakteristische Strukturierungen bzw. Periodizitäten im Bereich von 2-100 μm ; vgl. Abb. 4.20k. Dieser Größenbereich wäre typisch für die Durchmesser der Primäragglomerate der C150P MWCNTs. Dennoch erscheinen die PNCS homogen zu sein: Es sind keine eindeutigen Grenzen zwischen etwaig ehemaliger Agglomerate ausfindig zu machen. Es sind weder polymerreiche Zonen, noch CNT-reiche Zonen, noch auffällige CNT-Orientierungen, noch auffällige 'pull-outs' zu erkennen.

Es folgen zwei repräsentative Abbildungen für APNCs/RPNCs mit hohen Füllgraden. Die Abb. 4.21 zeigt ein typisches APNC mit $\Phi \approx 67 \text{ wt.}\%$ in-house MWCNTs. In Abb. 4.22 ist ein RPNC mit $\Phi \approx 53 \text{ wt.}\%$ auf Basis von C150P MWCNTs gezeigt. Weitere SEM-Aufnahmen typischer APNCs/RPNCs anderer Füllgrade finden sich im Anhang 7.2.5: Abb. 7.7 (APNC 12 wt.%), Abb. 7.8 (APNC 9,2 wt.%), Abb. 7.9 (APNC 67 wt.%).

⁴⁷Man beachte für die spätere Diskussion die durch CNT-Welligkeit vorhandenen direkten Kontakte benachbarter CNTs.

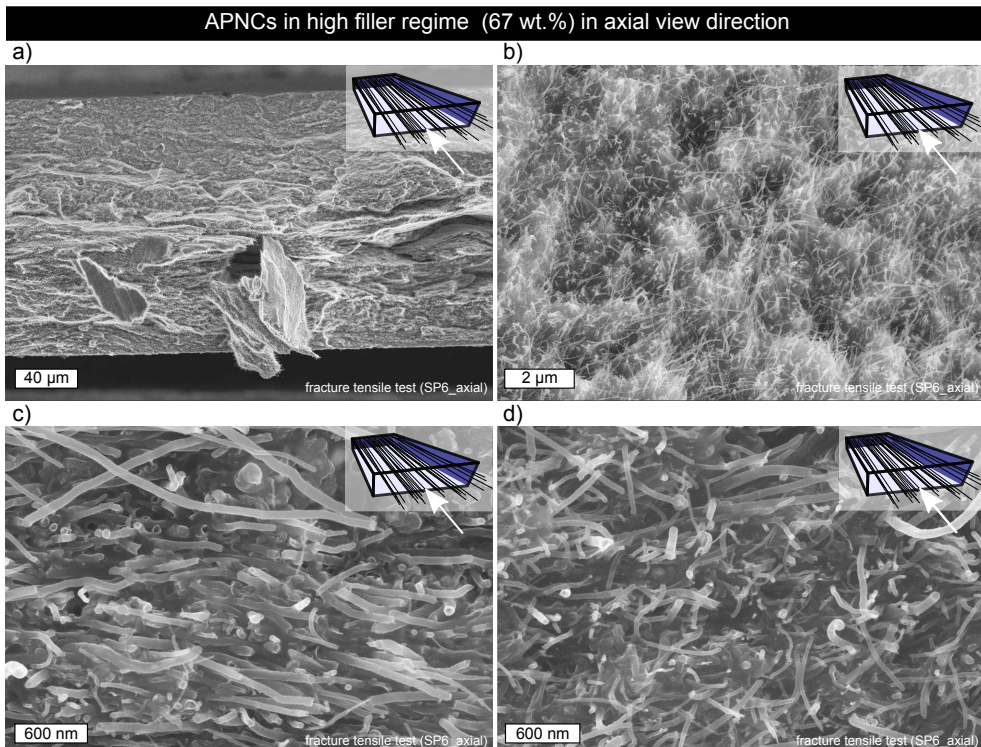


Abb. 4.21: SEM-Aufnahmen* eines APNC-|| von $\Phi \approx 67$ wt.% nach Zugversuch in Richtung der CNT-Achsen. a) APNCs mit maximalem Füllgrad von $\Phi \approx 67$ wt.% weisen teilweise Ausbrüche einzelner Lagen auf. Der explizite Aufbau aus bis zu 36 Lagen ist nicht zu identifizieren. APNCs mit leicht niedrigeren Füllgraden ($\Phi \approx 50$ -60 wt.%) weisen i.d.R. keine Ausbrüche auf. b-d) Detailsichten der CNT-Enden in hoher Vergrößerung. Zu erkennen sind gebrochene CNTs, Löcher der 'pull-outs' und die vollständige Füllung der Inter-CNT-Bereiche mit Polymer. Ab $\Phi > 60$ wt.% ist somit mit ersten interlaminaren Ablösungen, mutmaßlich durch unzureichende Benetzung, zu rechnen. *für Druck Kontrast erhöht

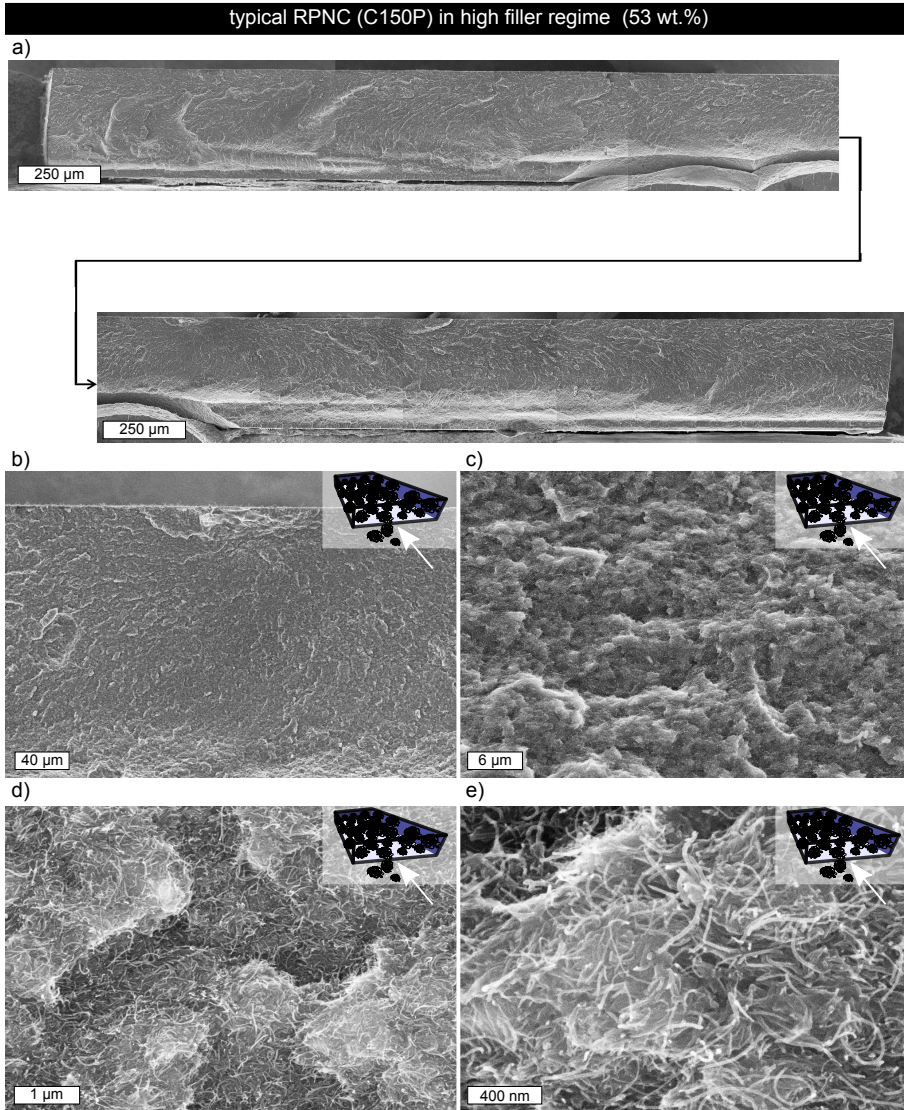


Abb. 4.22: SEM-Aufnahmen* einer Bruchfläche eines typischen C150P-basierten RPNCs mit $\Phi \approx 50$ wt.%. a) Übersichtsaufnahme der Bruchfläche einer Zugprobe. b) Ort der Versagensinitiierung. c) RPNCs weisen eine hohe Rauigkeit, teilweise mit Rissablenkung $l > 100$ µm, auf. d-e) Details zur nur in RPNCs beobachteten facettenartigen Rauigkeit im Größenbereich von 1-100 µm. Die RPNCs aus gepressten Primäräglomeraten sind insgesamt homogen hinsichtlich der CNT-Verteilung und können porenfrei mit Polymer gefüllt werden. *für Druck Kontrast erhöht

4.1.8 APNCs/RPNCs: Diskussion der Messergebnisse

APNCs: Diskussion Eigenschaftssteigerungen und CNT-Qualitäten: Künftige Zuwächse von Materialkennwerten wie σ , UTS und E können nur mit verbesserten CNTs erreicht werden. Die maximal einbettbaren Gewichtsanteile von CNTs sind mit dem Verfahren [155] quasi erreicht; vgl. Abb. 4.13. Ziel der CNT-Synthesen muss es sein folgende Eigenschaften zu verbessern: Reduktion der CNT-Welligkeit, Reduktion der Gitterbaufehler, Reduktion der Anzahl der Wände (vgl. 'wall-slip'). In dieser Arbeit wurde eine bestehende CVD-Synthese optimiert und für künftige Arbeiten zwei neue CVD-Reaktoren aufgebaut; vgl. Anhang 7.2.7.

APNCs/RPNCs: Diskussion elektrische Leitfähigkeiten Ein linearer Fit der in Abb. 4.16 gezeigten Datenpunkte der elektrischen Leitfähigkeiten über dem CNT-Gewichtsanteil ϕ ergibt für die APNCs-|| eine Skalierung von:

$$\sigma_{APNC-||}(\phi) \approx 323 \frac{\text{S/m}}{\text{wt.}\%} \cdot \phi \quad (4.1)$$

Eine Extrapolation obiger Abhängigkeit in den niedrigen Füllgradbereich hinein ist rein hypothetisch. Heutige Labor-CNTs sind aktuell verfügbaren kommerziellen CNTs strukturell weit überlegen, man vergleiche folgende Aspekte: $l > 1$ mm, keine Verschlaufungen/Welligkeiten, niedrige Defektdichte (vgl. $I_D/I_G < 0,8$). Heute werden CNT-basierte PNCs in der technischen Anwendung i.d.R. mit Füllgraden leicht oberhalb ihrer kritischen Perkolationsschwelle Φ_C hergestellt. Beispielsweise ist ein Füllgrad von ca. $\Phi = 0,3$ wt.% typisch für C150P MWCNTs in Epoxid. Meist weisen solche CNT-PNCs elektr. Leitfähigkeiten zwischen $\sigma \approx 0,01 - 1$ S/m auf. Mit der obigen Extrapolation wäre für ein Füllgrad von 0,3 wt.% eine elektr. Leitfähigkeit von 97 S/m möglich. Diese Abschätzung soll ein technisches Maximum demonstrieren. Man beachte, dass bei niedrigen Füllgraden keine entsprechende Ausrichtung, wie in den APNCs dieser Arbeit, eingestellt werden kann. Hohe Füllgrade von $\Phi > 60$ wt.% und unidirektionaler CNT-Ausrichtung ermöglichen hier maximale elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma \approx 37000$ S/m. Neue Anwendungsbereiche wären bei Überführung in eine industrielle Produktion möglich. Z.B. wäre verbessertes 'EMI-shielding' oder der Ersatz von metallische Leitern mit signifikanter Leitungsübertragung möglich. Die APNCs dieser Arbeit weisen elektr. Leitfähigkeiten auf, die zu den höchsten bisher in der Literatur berichteten gehören; vgl. Abschn. 2.4 und [170]. Die hoch gefüllten CNT-basierten APNCs/RPNCs werden im Abschn. 5 mit den Ergebnissen zu AG-PNCs zusammengeführt.

APNCs/RPNCs: Diskussion E-Moduln Wie im Abschnitt 4.1.3 gezeigt, lässt sich eine lineare Zunahme der Steifigkeiten über dem CNT-Gewichtsanteil in axialer CNT-Orientierung beobachten. Ein linearer Fit⁴⁸ mit erzwungenem $E(0 \text{ wt.}\%) \stackrel{!}{=} 3$ GPa führt zu einer Skalierung von:

$$E_{APNC-||}(\phi) = 0,4188 \frac{\text{GPa}}{\text{wt.}\%} \cdot \phi \quad (4.2)$$

Für APNCs- \perp ist ab dem Füllstoffbereich von $\Phi \approx 20-40$ wt.% keine signifikante Steigerung des E-Moduls mehr zu verzeichnen. Ein RPNC, das einen Gewichtsanteil von $\Phi = 56,6$ wt.% von in-house

⁴⁸ $R^2 \approx 0,9256$; Annahme $E(\phi = 0) \stackrel{!}{=} 3$ GPa vgl. Datenblatt RIMR 135/RIMH 137.

MWCNTs besitzt, wies einen E-Modul von $E = 15,5 \text{ GPa}$ auf. Der E-Modul liegt im Erwartungsbereich zwischen APNCs-|| und APNCs-⊥ ähnlichen Füllgrads. Die hier erzielten E-Moduln ordnen sich, im Vergleich zur Literatur um hoch gefüllte APNCs, im mittleren Bereich bisher berichteter Kennwerte ein. Die Kennwerte der wenigen Vergleichsarbeiten finden sich im Abschn. 7.2.1 des Anhangs; vgl. Veröffentlichung [170]. Rein technologisch ist das hier genutzte Verfahren [155] bisher die einzige Methode RPNCs mit hohen Füllgraden ($\Phi > 50 \text{ wt.}\%$) herzustellen, die auf kommerziellen CNT-Agglomeraten basieren. Mit diesen, quasi unbegrenzt verfügbaren CNTs, kann immerhin eine Verdopplung des E-Moduls ($E \approx 6 \text{ GPa}$, $E_{RIM135/137} \approx 3 \text{ GPa}$) erreicht werden. Kritik und Fehlerquellen zur mechanischen Charakterisierung finden sich im Abschn. 7.2.4 des Anhangs.

APNCs/RPNCs: Diskussion piezoresistives Verhalten Aus den Kurvenverläufen zum piezoresistiven Verhalten können folgende Schlüsse gezogen werden (vgl. Abb. 4.30):

- 1. Ein höherer CNT-Gewichtsanteil führt in jeder der drei Klassen (RPNCs, APNCs-||, APNCs-⊥) zu geringen k-Faktoren.
- 2. Eine höhere elektr. Leitfähigkeit führt zu einer geringeren Sensitivität, wenn jede Klasse (RPNCs, APNCs-||, APNCs-⊥) für sich betrachtet wird.
- 3. Bei gleichen Füllgraden gilt für die k-Faktoren und Orientierungen folgende Reihenfolge.:
 $k_{\text{parallel}} < k_{\text{senkrecht}} < k_{\text{random}}$

In der Forschungs- und Fachliteratur sind bisher kaum Informationen zu den Einflüssen von CNT-Orientierungen über die hier gegebene Spanne verschiedener Füllgraden verfügbar. Allein die Arbeit von PARK et al. [149] (2013) untersucht den Einfluss einer anisotropen CNT-Orientierung auf das piezoresistive Verhalten von PNCS. Via eines speziellen Spritzgussverfahrens kann dort eine Teilausrichtung der CNTs⁴⁹ bei $\Phi \approx 5 \text{ wt.}\%$ erreicht werden. PARK et al. stellen in der Arbeit höhere k-Faktoren von APNCs-⊥ im Vergleich zu APNCs-|| fest. Dieses ist deckungsgleich zu den Ergebnissen der APNCs mit $\Phi \approx 10\text{-}68 \text{ wt.}\%$ hier.

Diskussion Einfluss von Netzwerkredundanzen u. CNT-Orientierungen auf k-Faktoren: Aussagen, wie “... leading to the conclusion, that when a high piezoresistive sensitivity of the PNC is desirable, a high degree of CNT alignment must be achieved.” [185] (2010) sind mit den Ergebnissen dieser Arbeit und auch [149] (2013) eindeutig auf konkrete Bereiche der Füllgrade einzuschränken. Neben [185] finden sich zu allgemein gefasste Aussagen in der Literatur; vgl. [186, 185] (2010, 2013).

Der Exkurs in Abschn. 7.2.8 erklärt im Detail, dass eine unidirektionale CNT-Orientierung positive aber auch negative Auswirkung auf die Höhe der k-Faktoren haben kann, je nachdem welcher Füllgradbereich betrachtet wird. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Haupteinfluss auf das piezoresistive Verhalten bzw. k-Faktoren nicht alleinig die absolute elektrische Leitfähigkeit, nicht alleinig die Orientierung der Nanopartikel und nicht alleinig der Füllgrad ist. Der Haupteinfluss ist die Redundanz der elektr. Leitungspfade. Obwohl dieses trivial erscheinen mag, ist in der Literatur eine rege Diskussion zu finden; vgl. Anhang 7.2.8. Hier werden experimentelle Belege - auch für bisher nicht zugängliche CNT-Füllgrade von $\Phi \approx 10\text{-}70 \text{ wt.}\%$ - geliefert. Im Umkehrschluss bedeutet obiges, dass für hohe k-Faktoren vor allem niedrige Redundanzen bei dennoch kleinen⁵⁰ initialen

⁴⁹Die CNTs werden in der Veröffentlichung nicht weiter spezifiziert; d.h. unbekannt sind: Längen, Welligkeiten und Verschlaufungen.

⁵⁰Vgl. $R/R_0 \propto d/d_0 \cdot e^{(-\gamma(d-d_0))}$; wobei d , d_0 mittlere - bzw. initiale Tunneldistanz [187].

Inter-Partikel-Abständen angestrebt werden müssen.

APNCs/RPNCs: Diskussion thermoelektrisches Verhalten Um die thermische Aktivierung der Tunnelleitung in PNCs zu diskutieren, ist eine Auftragung von σ über $1/T$ üblich; vgl. Abb. 4.19c. Die APNCs dieser Arbeit weisen in dieser Auftragung keine klare Linearisierung auf. Es kann damit keine direkte Korrelation zu den beiden folgenden wichtigen Modellen der thermischen Aktivierung von Tunnelleitung erfolgen: (i) 'electron hopping model' von MOTT 1972 [188], (ii) 'fluctuation induced tunneling model' von SHENG, SICHERL, GITTLEMAN [189]. Für konkrete Beispiele der Korrelationen von PNCs mit diesen Modellen sei bspw. verwiesen auf folgende Veröffentlichungen: CB [190], GO [67], CNT [1, 191], GO-Aerogel-Fasern [46]. Von hoher Relevanz, ist der experimentelle Nachweis, dass bei hoch gefüllten APNCs die relative Änderung der elektr. Leitfähigkeit unter Variation der Temperatur stärker vom CNT-Gewichtsanteil, als von den CNT-Orientierungen abhängt; vgl. Abb. 4.19. Vereinfachend lässt sich die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit von CNT/Epoxid PNCs aufspalten in folgende Effekte:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{interCNT-distances} + \Delta\sigma_{activation\ tunneling} + \Delta\sigma_{Epoxid} + \Delta\sigma_{CNTs}$$

Bei den hier vorliegenden APNCs, kann zunächst von einem höheren Einfluss des Elektronentunnelns senkrecht zu den CNT-Achsen als parallel zu den mm-langen CNTs erwartet werden. Es zeigt sich jedoch, dass sich APNCs- \parallel und APNCs- \perp sowohl für niedrige Füllgrade (ca. $\Phi \approx 12$ wt.%) als auch hohe Füllgrade (ca. $\Phi \approx 60$ wt.%), nahezu identisch verhalten; vgl. 4.19b. Dieses deutet darauf hin, dass entweder (i) bereits eine hohe Anzahl von redundanten Inter-CNT-Kontakte bereits bei Füllgraden von $\Phi \approx 12$ wt.% existieren und/oder (ii) ein hoher Einfluss der intrinsischen Leitfähigkeit der CNTs selber gegeben ist.

Ein signifikanter Einfluss der thermischen Expansion der Matrix wird bei den in Längsrichtung gegebenen Überlappungen der CNTs in den APNCs- \parallel ausgeschlossen. Auch bei APNCs- \perp nimmt die elektr. Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Erwartungsgemäß sollte mit steigendem Füllgrad der Einfluss von Inter-CNT-Tunnelwiderständen abnehmen. Tatsächlich zeigen die hoch gefüllten APNCs- \parallel und APNCs- \perp ($\Phi \approx 60$ wt.%) einen steileren Anstieg für $\sigma(T)$ als die niedriger gefüllten PNCs mit $\Phi \approx 12$ wt.%. Das heißt, dass das thermoelektrische Verhalten von CNT-PNCs bereits ab relativ niedrigen Füllgraden von $\Phi \approx 12$ wt.% mehr von der Veränderung der intrinsischen CNT-Leitfähigkeiten dominiert wird als von der Orientierung der CNTs.

4.2 Fazit: Elektrische Leitfähigkeiten von hoch gefüllten APNCs/RPNCs versus dispergierte CNT-PNCs

Die APNC/RPNCs dieser Arbeit sollen mit ihren hohen Füllgraden beitragen das Bild über CNT-basierte PNCs zu komplettieren. Für diese klassenübergreifende Betrachtung werden folgende Aspekte zunächst ignoriert: (i) Verschiedene Herstellungsverfahren und (ii) Matrixsysteme, (iii) spezifische Grenzen der einbettbaren Gewichtsanteile und (iv) verschiedene Arten von genutzten CNTs. APNCs mit hohem CNT-Gewichtsanteil wurden erst in den letzten 5 Jahren experimentell erschlossen. Arbeiten zu dispergierten, isotropen und niedrig gefüllten CNT-PNCs sind Forschungsgegenstand

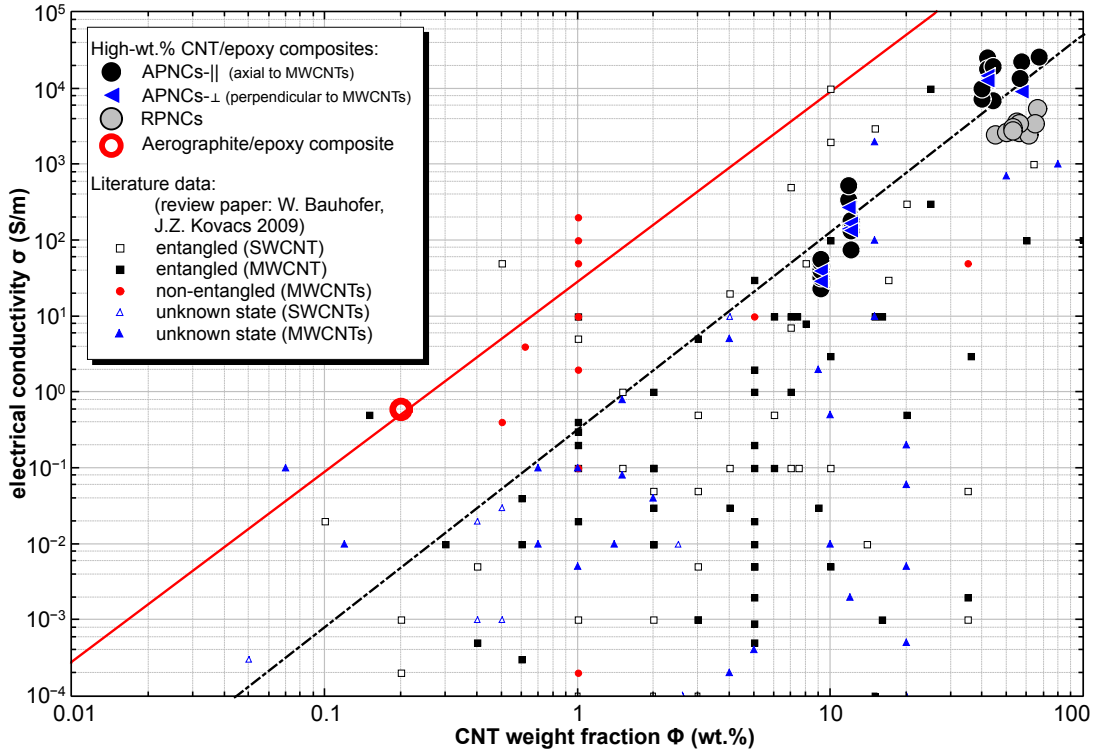


Abb. 4.23: Doppel-logarithmischer Plot der elektrischen Leitfähigkeit versus dem CNT-Gewichtsanteil für die verschiedenen strukturierten CNT-PNCs. Datenpunkte aus dieser Arbeit: APNCs-|| schwarze Punkte, APNCs-⊥ blaue Dreiecke, hoch gefüllte C150P-basierte RPNCs graue Punkte. Literaturdaten aus dem Review-Artikel [1] (2009) fassen quasi den Stand der CNT-PNCs hergestellt via Dispergiervverfahren zusammen; die Legende zeigt die entsprechenden Symbole. Als Ausblick auf nicht-CNT-basierte PNCS ist hier ein Datenpunkt eines AG-PNCs gezeigt.

der letzten 20 Jahre. Die umfangreichste und weit akzeptierte Datensammlung ist mit dem Review-Artikel [1] von KOVACS und BAUHOFFER aus 2009 gegeben (>1100 Zitationen). Die Veröffentlichung wertet elektrische Leitfähigkeiten von CNT-PNCs (23 Epoxid-basiert) aus über 200 Veröffentlichungen aus. Für die Betrachtung der APNCs/RPNCs dieser Arbeit ist offensichtlich, dass Begriffe wie “statistische Perkolation“, “kinetische Perkolation“ nicht übertragbar sind. Die elektrische Leitfähigkeit von dispergierten CNT-PNCs kann folgend beschrieben werden [1]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\Phi - \Phi_C)^t \quad (4.3)$$

Wobei σ die elektr. Leitfähigkeit, Φ der CNT-Gewichtsanteil und Φ_C die kritische Perkolationschwelle sind. Der kritische Exponent t hängt von der System-Dimensionalität ab. Werte von $t \approx 1,33$ -2,5 werden häufig in experimentellen Studien und Modellen ermittelt [1]. Basierend auf den elektrischen Leitfähigkeiten eigener Studien [192] (2007) und den bis zum Jahr 2009 [1] gesammelten Literaturdaten, leiten KOVACS et al. folgende Regeln für die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von PNCs in Abhängigkeit von verschiedenen CNT-Geometrien, verschlauft und unverschlauft (engl.: ‘entangled

CNTs' bzw. 'non-entangled CNTs'), oberhalb der kritischen Perkolationsschwelle Φ_C ab:

$$a) \sigma(\Phi) = 6 \cdot 10^4 \cdot \Phi^{2,7} \text{ S/m 'entangled' CNTs} \quad (4.4)$$

$$b) \sigma(\Phi) = 3 \cdot 10^6 \cdot \Phi^{2,6} \text{ S/m 'non-entangled' CNTs} \quad (4.5)$$

Die Ergebnisse der hoch gefüllten APNCs und RPNCs sind in Abb. 4.23 zusammen mit den Datenpunkten aus dem Review-Artikel KOVACS, BAUHOFER et al. 2009 [1] geplottet. Trotz der stark differierenden Struktur können interessante Übereinstimmungen zwischen den APNCs und den dispergierten CNT-PNCs gefunden werden:

In der logarithmischen Skalierung von σ über Φ erscheinen die Unterschiede zwischen APNCs und RPNCs dieser Arbeit gering ausgeprägt: Sowohl APNCs, als auch die RPNCs ordnen sich nahe der von KOVACS et al. gefundenen Abhängigkeit der Gleichung 4.4 ein. Diese hohe Übereinstimmung ist überraschend, hinsichtlich der verschiedenen Morphologien der PNCs (isotrop, gerichtet) und der verwendeten CNTs ('entangled', 'non-entangled').

Die APNCs dieser Arbeit basieren auf unverschlaufte, mm-langen MWCNTs und sind zudem unidirektional orientiert. Die von KOVACS et al. [1] in 2009 höher vermutete elektr. Leitfähigkeit für 'non-entangled' CNTs kann hier nicht bestätigt werden; vgl. Gl. 4.4 und Gl. 4.5 für z.B. $\Phi = 0,7$: $\sigma_{\text{non-entangled}}/\sigma_{\text{entangled}} \approx 48,1$.

Im Jahr 2009 standen nur wenig Literaturdaten für PNCs mit unverschlaufte CNTs-, gar mm-langen CNTs zur Verfügung. Entsprechende PNCs sind vorwiegend nach 2009 entwickelt worden. Die APNCs dieser Arbeit entsprechen hinsichtlich der elektr. Leitfähigkeiten dem Erwartungsbereich anderer APNCs; vgl. Abschn. 2.4.

Insbesondere bei den hohen Füllgraden von bis zu $\Phi \approx 70$ wt.% stellt sich die Frage, ob und wie weit die maximalen Leitfähigkeiten von CNT-PNCs künftig noch gesteigert werden können. Da nur wenige Verfahren einen variablen Füllgradbereich von $\Phi \approx 10-70$ wt.% zulassen, wären Vergleichsstudien mit CNT-Arrays anderer Forschergruppen anzustreben. Ziel solcher Studien wäre es herauszufinden, wie die jeweiligen intrinsischen elektr. Leitfähigkeiten der CNTs die Skalierung von $\sigma(\Phi)$ beeinflussen und limitieren. Der Datenbestand für hoch gefüllte APNCs ist bisher zu gering um dieses abzuleiten. Nach dem Vergleich von CNT-PNCs werden in Abschn. 4.5 die Betrachtungen um die 3D-vernetzten AG-PNCs erweitert.

4.3 Ergebnisse Aerographit als Füllstoff: Herstellung und Strukturmerkmale

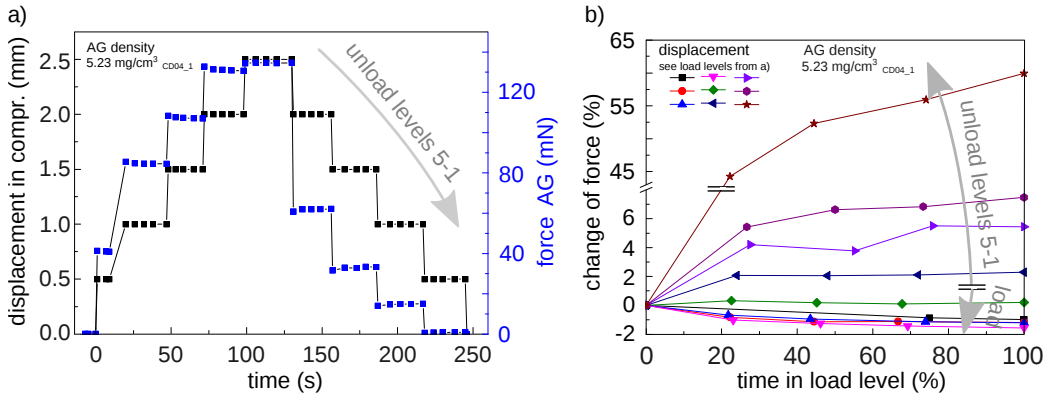


Abb. 4.24: Zum zeitabhängigen Verformungsverhalten von Aerographiten. a) Verformung eines AGs ('closed-shell'-AG, $\rho = 5,23 \text{ mg/cm}^3$) bei spontaner stufenweiser Erhöhung der Kompression aufgetragen über die Zeit. b) Änderung der Zustellkraft für die Verformungen aus a) aufgetragen über die Zeit. a-b) Die AGs reagieren hinsichtlich der Kraft schneller auf eine Kompression als auf eine Entlastung (Umgebung: Luft).

Grundlegende Eigenschaften von den hier verwendeten Aerographiten sind in der Veröffentlichung [154] (2012) zusammengefasst. Neuere mechanische Kennwerte sind bisher in [173] und [172] zu finden (2014, 2015). Kern dieser Dissertationsschrift sind PNCs. Das AG, als ein Ergebnis dieser Arbeit, muss vor der Diskussion der AG-PNCs jedoch grob als ein Füllstoff eingeführt werden. Eine detaillierte Darstellung des AGs findet sich im Abschn. 6 des Anhangs. In dieser Arbeit wird Zinkoxid (ZnO) als Templat-Material für die Graphitabscheidung zur Erzeugung des Aerographits genutzt. Hier wurde auf die ZnO-Strukturen der Gruppe um Prof. R. ADELUNG (CAU) zurück gegriffen. Für eine Einführung in die Entwicklung von ZnOs wird auf die Dissertation von I. PAULOWICZ [193] (2015) und [194] verwiesen. Ein Teil der hier genutzten ZnO-Strukturen ist veröffentlicht: [195, 196] (2013, 2014).

4.3.1 AG: Übersicht Eigenschaften des Füllstoffs

Motivation der Nutzung von AG als Füllstoff für PNCs: Neben den anisotropen CNT-basierten APNCs werden in dieser Arbeit isotrope AG-PNCs mit dispergierten CNT-PNCs der Literatur verglichen. Motivation ist es, durch die mögliche kovalente Vernetzung von AGs die elektrischen und mechanischen Eigenschaften gegenüber CNT-PNCs zu steigern. Ähnliche Isotropie und ähnliche Füllstoffgehalte, wie typische dispergierte CNT-PNCs, jedoch verminderte Notwendigkeit zum Elektrentunneln, bieten sich zur Betrachtung von Mechanismen an. Die Einführung von AGs ist zeitgleich Ergebnis dieser Arbeit. Die Einführung soll hier nicht tiefer gehen, als für das Verständnis von AG-PNCs notwendig. Synthese, Struktur und Ausblick zum AG werden im Anhang 6 behandelt.

Aerographit Einführung als Füllstoff: Die Synthese von AG erfolgt durch Abscheidung von Graphit auf Netzwerken aus Zinkoxid. Diese sind typischerweise aus tetrapodenförmigen Bauelementen im μm -Maßstab aufgebaut. Die Synthese erlaubt eine hohe Variation resultierender Strukturen durch die Multiplikation von verschiedenen ZnO-Templaten und verschiedenen Graphitstrukturen. Letztere werden via des CVD-Prozesses gesteuert. Die Abb. 4.25 zeigt eine Übersicht der drei Hauptvarianten,

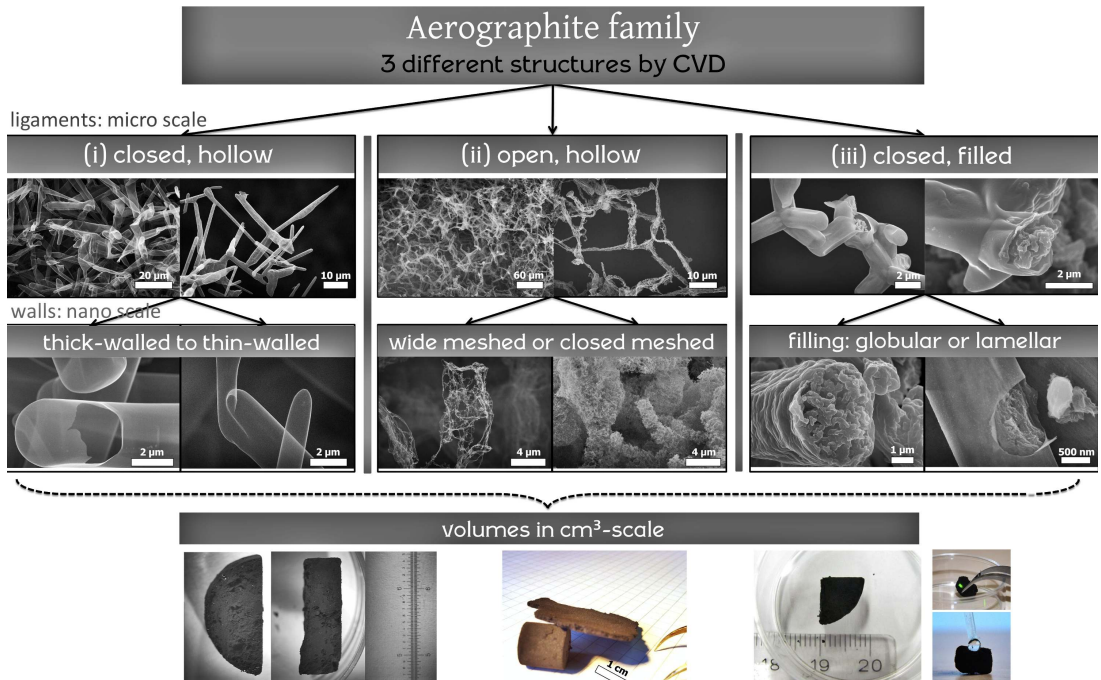


Abb. 4.25: Übersicht über die drei Varianten des Aerographits, die im Zeitraum der Jahre 2010-2012 eingeführt wurden: (i) geschlossene Wände aus Graphit ('closed-shell'-AG, CS-AG, Wandstärke einstellbar), (ii) offene Wände aus Kohlenstoffbändern ('hollow-framework'-AG, HF-AG), (iii) AGs mit inneren graphitischen Füllungen ('closed-shell-filled', CS-F-AG); vgl. [154]. Die Auswahl der Varianten und Dichten der AGs erfolgt durch die CVD-Parameter; vgl. Anhang 6. (Kontrast der SEM-Aufnahmen für Druck angepasst)

die sich grundlegend unterscheiden hinsichtlich: Struktur der Graphitwände und/oder vorhandener graphitischer Füllungen; vgl. Abschn. 6.

Die in Abb. 4.25 gezeigten Varianten des Aerographits lassen sich bisher grob in folgende Dichtebereiche einteilen:

- $\rho \approx 0,2\text{-}1 \text{ mg/cm}^3$ 'hollow-framework AG' (HF-AG)
- $\rho \approx 1\text{-}10 \text{ mg/cm}^3$ 'closed-shell AG' (CS-AG)
- $\rho \approx >> 10\text{-}18 \text{ mg/cm}^3$ 'closed-shell-filled AG' (CS-F-AG)

Die obigen Grenzen der Dichten stellen grobe Richtwerte dar; vgl. Abb. 6.24 - 6.26 im Anhang 6.3. Neben den CVD-Parametern werden die äußeren makroskopischen Eigenschaften maßgeblich von der inneren Geometrie der ZnO-Netzwerke beeinflusst. Die obigen Angaben beziehen sich somit auf die zurzeit vorwiegend genutzten ZnO-Template, die überwiegend aus tetrapodenförmigen inneren Bauelementen im μm -Maßstab bestehen. Es sind folgende Abgrenzungen der AG-Synthese zu denen von Graphenen und CNTs zu nennen; vgl. Anhang 6:

- Erstmals CVD-Synthese von graphischem Material auf einer Metalloxidkeramik. Hier: Zinkoxid - mit oder ohne einer Zwischenphase aus metallischem Zink. (SnO ist ebenfalls geeignet; vgl. Anhang 6). Es liegt die einzige Templat-basierte Synthese vor, die eine in situ Entfernung der Aufwuchssubstrate ermöglicht. Der Mechanismus ist hierbei die Reduktion von ZnO zu Zn und Sublimation von Zn.

Im Vergleich zum Großteil anderer '3D nanocarbons' sind zudem zu nennen:

- Hoher struktureller Zusammenhalt durch Wachstum der Graphitschichten hinweg über Sinterbrücken des Templats.
- Exakte Abbildung der Templat-Geometrie in nm- und μm -Maßstab.
- Hohe Variationsbreite der Netzwerktopologie via Zugriff auf keramische Metalloxid-Partikel:
 - Makroskopisch: Nutzung der Methoden zur Verarbeitung und Formgebung für keramische Pulver.
 - ZnO ist bekannt für seine hohe Strukturvielfalt von Partikeln: Form (Nadeln, Tetrapoden, vielarmige oder flächige Partikel), Aspektverhältnisse und Größen (bspw. ZnO-Tetrapoden in μm -Skala und nm-Skala) können erzeugt werden.
- Hohe Variationsbreite der Kohlenstoffstruktur im CVD-Prozess: Via CVD-Prozessparameter können die abgeschiedenen Graphitschichten beeinflusst werden: a) dünne bis dicke geschlossene Wände, b) offene Wände, ähnlich eines Geflechts aus CNRs, c) geschlossene Außenwände + und innere graphitische Füllungen.
- Zugriff auf tetrapodische Bauelemente die für hoch poröse Strukturen günstig sind: Es liegen biege-steife Röhren ausgerichtet in vier Raumrichtungen vor. Besonderheit für PNCs ist hierbei, dass die inneren Volumina der Tetrapoden und Poren zwischen den Bauelementen mit Matrix gefüllt sind. Es liegen somit zwei getrennte Volumina vor.

Für AG-PNCs dieser Arbeit wurde die sogenannte 'closed-shell' Variante (CS-AG) genutzt; vgl. [154, 168] und Abschn. 6. Es wurde hier der Dichtebereich der CS-AGs von $\rho \approx 4\text{-}8\text{ mg/cm}^3$ genutzt. Entsprechende AG-PNCs (Matrix: Epoxid RIMR 135/RIMH 137) resultieren in Füllgraden von $\phi \approx 0,2\text{-}0,6\text{ wt.}\%$. Die ZnO-Template, die für AGs für AG-PNCs genutzt wurden, besaßen Volumina von $V = 2\text{ cm}^3$ und Dichten von $\rho = 0,2\text{-}0,35\text{ g/cm}^3$.

In Abb. 4.25 sind drei Grundvarianten von AGs gezeigt. Jede Variante besitzt dabei ein eigenständiges Profil elektrischer und mechanischer Eigenschaften. Bisher sind vor allem die CS-AGs charakterisiert und für PNCs genutzt worden. Da die im Jahr 2010 eingeführte Synthese auch in 2016 noch hohen strukturellen Schwankungen unterliegt, sind alle AGs individuell vor der Nutzung in AG-PNCs hinsichtlich der Spannungs-Dehnungsverhalten und der elektr. Leitfähigkeit zu charakterisieren.

Die Abb. 4.26 versucht anhand exemplarischer Messungen typische mechanische und elektrische Eigenschaften von AGs, die in AG-PNCs genutzt wurden, einzugrenzen. Aktuelle tetrapodische AGs weisen meist Längen und Durchmesser der Arme von grob $l \approx 10\text{-}100\ \mu\text{m}$ bzw. $d \approx 1\text{-}20\ \mu\text{m}$ auf; vgl. Abb. 4.26a.

Die Abb. 4.26b zeigt eine exemplarische Spannungs-Dehnungskurve eines CS-AGs mittlerer Dichte. Die 'hollow-framework'-Variante der AGs tritt im unteren Spektrum der synthetisierbaren Dichten auf ($\rho \approx 0,18\text{-}18\text{ mg/cm}^3$). Eine exemplarische Spannungs-Dehnungskurve eines HF-AGs ist in Abb. 4.26c gezeigt. Eine Besonderheit der HF-AGs ist eine Art der "Selbstversteifung" bei wiederholter zyklischer Verformung; vgl. Abb. 4.26c; vgl. [154]. Dieses HF-AG weist in Zugbelastung einen E-Modul von $E = 15\text{ kPa}$ bei einer Dichte von $\rho = 0,18\text{ mg/cm}^3$ auf.

Als wichtige strukturelle Unterschiede des Füllstoffes AGs gegenüber den Füllstoffen CNTs und 'graphene flakes' lassen sich somit folgende Punkte zusammenfassen:

- Struktur aus graphitischen Röhren mit Durchmessern von meist $d \approx 1\text{-}5\ \mu\text{m}$ und Längen von meist $l \approx 1\text{-}80\ \mu\text{m}$. Nicht korrekt, aber vereinfachend ausgedrückt: Geometrisch eine Art von

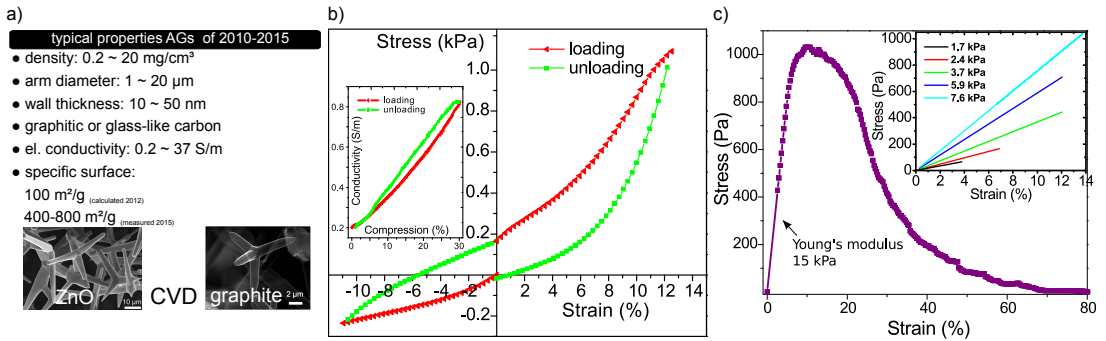


Abb. 4.26: Einleitende Grafik zum Aerographit. Die Struktur und Eigenschaften sind sehr variabel (vgl. z.B. Dichten $\rho \approx 0,18\text{-}18 \text{ mg/cm}^3$). a) Grobe Zusammenfassung typischer Daten zur Struktur, Dichte und Eigenschaften. b) Exemplarisches Spannungs-Dehnungsverhalten eines CS-AGs mit einer Dichte von $\rho \approx 1 \text{ mg/cm}^3$. Exemplarischer Verlauf der elektr. Leitfähigkeit bei Kompression. c) Spannungs-Dehnungskurve eines HF-AGs $\rho = 0,18 \text{ mg/cm}^3$: Bei zyklischer Zugbelastung kann einer Zunahme der Steifigkeit beobachtet werden (siehe insert). Das HF-AG im Hauptdiagramm entspricht dem 6. Belastungszyklus ($E \approx 15 \text{ kPa}$, $UTS \approx 1 \text{ kPa}$).

Zwischenstruktur zwischen Graphen und CNTs im μm -Maßstab der Netzwerktopologie. Die lateralen Dimensionen und geringen lokale Krümmungen sind eher ähnlich zu derzeit typischen 'graphene flakes' (meist laterale Ausdehnung $1\text{-}50 \mu\text{m}$), die Röhrenstruktur erinnert an MWCNTs (meist $d = 10\text{-}100 \text{ nm}$ Durchmesser).

- Die Tetrapoden, d.h. einzelne Bauelemente besitzen eine Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen.
- Zusammenhalt der Struktur durch Van-der-Waals-Wechselwirkung, mechanische Hinterscheidung und kovalente Verbindungen zwischen den Bauelementen.
- Die Kontaktstellen der tubularen Kohlenstoffstrukturen sind i.d.R. offen; vgl. Abb. 6.16. Die Netzwerke können somit in ein äußeres Netzwerkvolumen (Volumen zwischen den Tetrapoden) und ein inneres Netzwerk (die Arme der i.d.R. geschlossenen Tetrapoden) eingeteilt werden. Bei Polymerfüllung sind in AG-PNCs somit zwei getrennte, jedoch vollständig mit Polymer befüllbare Volumina vorhanden, d.h. es liegt ein Durchdringungsverbund vor.

4.3.2 AG: Mechanische Eigenschaften des Füllstoffes

Durch die nicht abgeschlossene Entwicklung ist damit zu rechnen, dass die mechanischen Kennwerte schnell obsolet werden; vgl. Abschn. 6.4.1. Eine Sammlung von mechanischen Kennwerten der Jahre 2011-2014 findet sich in [172].

Vorbemerkungen zum mechanischen Verhalten von Aerographiten: Das zeitabhängige Kraft-Verformungsverhalten von AG wurde mit gestuften Kompressionsversuchen untersucht. Mit zunehmender Dichte der AGs steigt der rein elastische Verformungsbereich, d.h. die Zeitkonstante für den viskoelastischen Bereich sinkt. Die Gründe für das viskoelastische Verhalten sind bisher nicht final geklärt (vgl. Luftaustausch versus Van-der-Waals-Kräfte). Wenn nicht explizit anders erwähnt, beziehen sich alle genannten mechanischen für AGs gegebenen Kennwerte auf den quasi-stationären Zustand, d.h. auf Kräfte und Spannungen bei geringen Dehnraten. In Abb. 4.26c sind exemplarisch mechanische und elektrische Kennwerte eines HF-AGs mit einer der bisher geringsten Dichte von $\rho \approx 0,18 \text{ mg/cm}^3$ gezeigt; vgl. [154]. Man vergleiche die Unterschiede zu AGs mit höherer Dichte, die

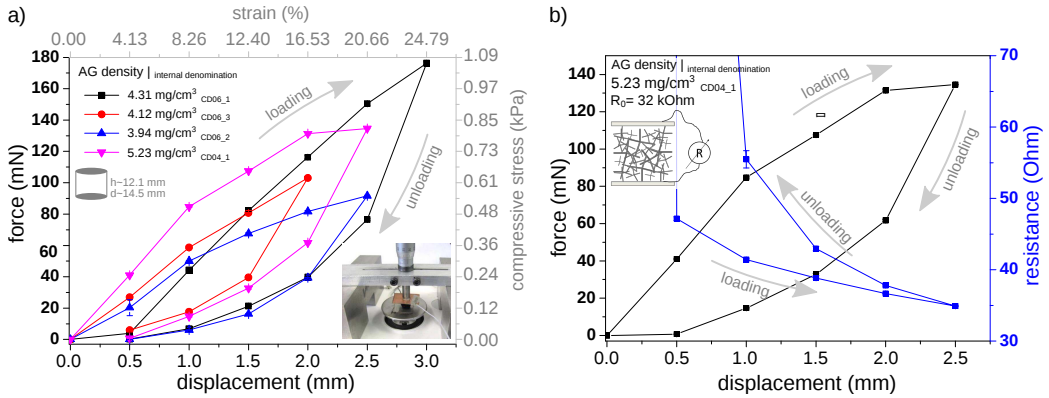


Abb. 4.27: a) Exemplarische Kraft-Verformungskurven (Kompression) für ungefüllte AGs, die zur Herstellung von AG/Epoxid PNCs genutzt worden sind. Die Rückstellkräfte der Aerographite wurden im zeitlich stationären Zustand gemessen; vgl. Zeitabhängigkeit in Abb. 4.24. Die AG-Netzwerke hier bewegen sich im Dichtebereich $\rho \approx 4\text{--}5\text{ mg/cm}^3$. Dieses entspricht dem mittleren Dichtebereich heutiger Synthesen ($\rho \approx 0.18\text{--}18\text{ mg/cm}^3$). b) Exemplarische Kraft-Verformungskurven (Kompression) mit Verlauf des elektrischen Widerstandes bei Verformung für ein CS-AG von $\rho \approx 5\text{ mg/cm}^3$.

für AG-PNCs genutzt wurden in den Abb. 4.24 und 4.27.

Mechanische Charakterisierung von Aerographiten für AG-PNCs: Die AGs zur Herstellung von AG-PNCs wurden hier vor Infiltration mit Epoxid mechanisch und elektrisch charakterisiert. Die Abb. 4.24 und 4.27 zeigen entsprechende Kraft-Verformungsverläufe. Für die AG-PNCs wurden vier CVD-Synthesen mit je 4 AGs/Prozess durchgeführt. Durch die CVD-Parameter wurden folgende mittlere Dichten (je 4 AGs/Prozess) eingestellt: $\rho = 9,23\text{ mg/cm}^3$; $7,77\text{ mg/cm}^3$; $5,87\text{ mg/cm}^3$; $4,16\text{ mg/cm}^3$. In Abb. 4.27a das für AGs typische Hystereseverhalten hinsichtlich Kraft und Verformung zu erkennen. Für eine Probe mit einer Dichte von $\rho \approx 5\text{ mg/cm}^3$ ist in Abb. 4.27b exemplarisch die zugehörige Veränderung des elektr. Widerstandes bei Kompression gezeigt. Der Verlauf ist folgender: $R_0 \approx 32 \cdot 10^3\ \Omega$ bei "Erstkontakt"⁵¹ der Elektroden mit dem Netzwerk, Absinken von R bis $R \approx 35\ \Omega$ bei einer Zustellung von $\Delta s = 2,5\text{ mm}$ bzw. $\varepsilon \approx -20\%$. Für weitere entsprechende Charakterisierungen anderer AGs vgl. die Quellen [172] und [173].

Diskussion mechanische Eigenschaften von Aerographiten: Es ist offensichtlich, dass sich das mechanische Verhalten von AGs von $\rho = 18\text{ mg/cm}^3$ gegenüber AGs von $\rho = 0,18\text{ mg/cm}^3$ stark unterscheiden wird. Zudem verändert sich die innere Struktur der Graphitwände und/oder Füllungen; vgl. Abb. 6.26. Die genannten Dichtebereiche können (bei konstanten Dichten der ZnO-Template) durch den CVD-Prozess gesteuert werden; vgl. Abschn. 6 und [168]. Für die Herstellung der AGPNCs sind besonders CS-AGs und Dichten von $\rho \approx 4\text{--}8\text{ mg/cm}^3$ geeignet. CS-AGs dieser Dichte bieten einen guten Kompromiss aus (i) Steifigkeit/Tragfähigkeit der Graphitwände bei Infiltration mit Epoxidharz und (ii) (noch) gegebener Verformbarkeit. AGs hoher Dichte verhalten sich spröde. Bisher sind nicht alle AGs der Dichten $\rho \approx 0,18\text{--}18\text{ mg/cm}^3$ lückenlos charakterisiert.

4.4 Ergebnisse Aerographit-basierte PNCs

⁵¹D.h. Absinken der Multimeter Widerstandswerte von der oberen Messgrenze ($G\Omega$) um einige Größenordnungen ($M\Omega\text{--}k\Omega$). Beachte, dass von einer rauen Oberfläche der AGs ausgegangen werden muss, d.h. dass etwaig bei "Erstkontakt" noch keine vollständige Stromeinleitung über den gesamten Querschnitt erfolgen muss.

4.4.1 AG-PNCs: Elektrische Eigenschaften

Die AGs, die zur Herstellung von AG-PNCs genutzt wurden, sind vor der Polymerinfiltration elektrisch charakterisiert worden. Die elektr. Leitfähigkeiten liegen hier im Bereich von $\sigma \approx 1,33\text{-}1,49\text{ S/m}^{52}$ für CS-AGs mit Dichten von $\rho = 4,31\text{-}5,23\text{ mg/cm}^3$.

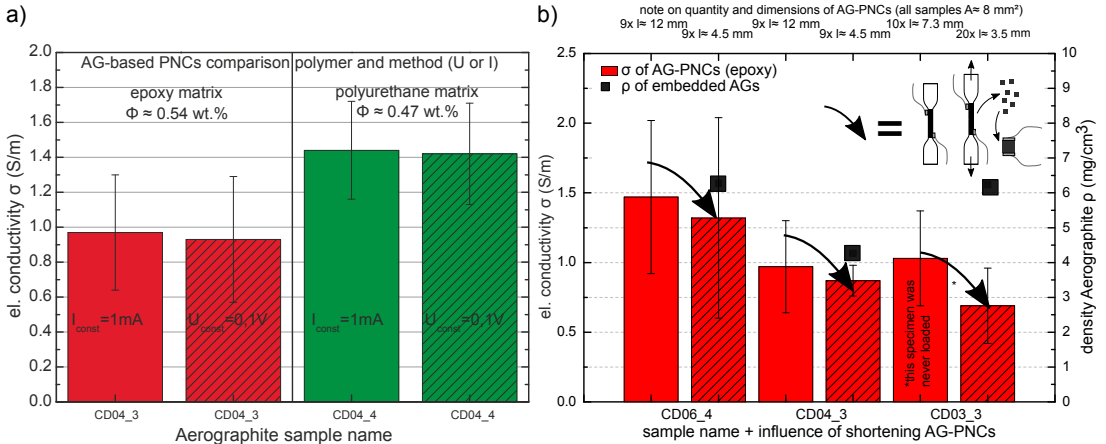


Abb. 4.28: a) Exemplarische Beispiele elektrischer Leitfähigkeiten von AG-basierten PNCs mit den den Matrixsystemen Epoxid (RIMR 135/RIMH 137) und Polyurethan. Die elektr. Leitfähigkeiten wurden sowohl spannungs- als auch stromgesteuert bestimmt. Die Schwankungen der hier ermittelten Leitfähigkeiten $\sigma(\Phi)$ entsprechen der aktuell gegebenen Schwankung von AGs verschiedener CVD-Prozesse; vgl. Anhang 6. b) Hier sind elektr. Leitfähigkeiten für AG-PNCs (CS-AGs mit $\rho = 4,3\text{-}6,2\text{ mg/cm}^3$, Epoxid) bei sukzessiver Verkürzung der Messstrecke gezeigt. (CS-AGs mit $\rho = 4,3\text{-}6,2\text{ mg/cm}^3$).

Für AG-PNCs wurde das Epoxidharzsystem RIMR 135/RIMH 137 genutzt. Exemplarische AG-PNCs wurden mit einem Polyurethan (PUR) hergestellt (Akzo Nobel International, Perfection Plus Varnish). Der Vergleich soll zeigen, ob sich die Erwartung erfüllt, dass AG-PNCs elektr. Leitfähigkeiten aufweisen, die invariant gegenüber dem verwendeten Matrixsystem sind. Die in Abb. 4.28a gezeigten elektr. Leitfähigkeiten ergeben sich unter folgenden Rahmenbedingungen: $V \approx 2\text{ cm}^3$, $U = 0,1\text{ V}$ (DC), oder $I = 1\text{ mA}$ (DC). Für Epoxid und PUR wurden Leitfähigkeiten von $\sigma \approx 0,95\text{ S/m}$ bzw. $\sigma \approx 1,4\text{ S/m}$ ermittelt. Die Abweichungen der elektr. Leitfähigkeiten der AG-PNCs der beiden Matrixsysteme Epoxid und PUR liegen im Bereich der aktuell noch vorhandenen Abweichungen zwischen verschiedenen AG-Synthesen.

Diskussion zur elektr. Leitfähigkeit von AG-basierten PNCs: Bei den piezoresistiven Experimenten wurde eine Beobachtung gemacht, die hier nicht final aufgeklärt werden kann. Es gibt Hinweise auf eine vom Testvolumen abhängige elektr. Leitfähigkeiten von AG-PNCs. AG-PNCs⁵³ wurden sukzessiv in den Abmessungen verringert und es wurde jeweils die elektr. Leitfähigkeit bestimmt; Abb.4.28b. Die Abmaße sind der Abb. 4.28 zu entnehmen. Fehler der elektr. Kontaktierung werden hier ausgeschlossen (min. 9 Proben je Balken). Ein etwaiger Einfluss durch Vorschädigung der Leitungsnetzwerke durch vorherige mechanische Charakterisierung wird ausgeschlossen; vgl. unbelastete Probe in Abb. 4.28b⁵⁴.

⁵²Eine Ausnahme: 0,68 S/m Unterprobe CD06_01.

⁵³“CD06_4“ ($\rho = 4,26\text{ mg/cm}^3$): von $\sigma_{\text{preload-full}} = 1,47 \pm 0,55\text{ S/m}$ zu $\sigma_{\text{postload-cut}} = 1,36 \pm 0,72\text{ S/m}$ “CD04_03“ $\rho_{\text{CD043}} = 6,28\text{ mg/cm}^3$: $\sigma_{\text{preload-full}} = 0,97 \pm 0,33\text{ S/m}$ zu $\sigma_{\text{postload-cut}} = 0,87 \pm 0,11\text{ S/m}$.

⁵⁴ $\sigma_{\text{preload-full}} = 1,03 \pm 0,34\text{ S/m}$ zu $\sigma_{\text{postload-cut}} = 0,69 \pm 0,27\text{ S/m}$

4.4.2 AG-PNCs: Mechanische Eigenschaften und piezoresistives Verhalten

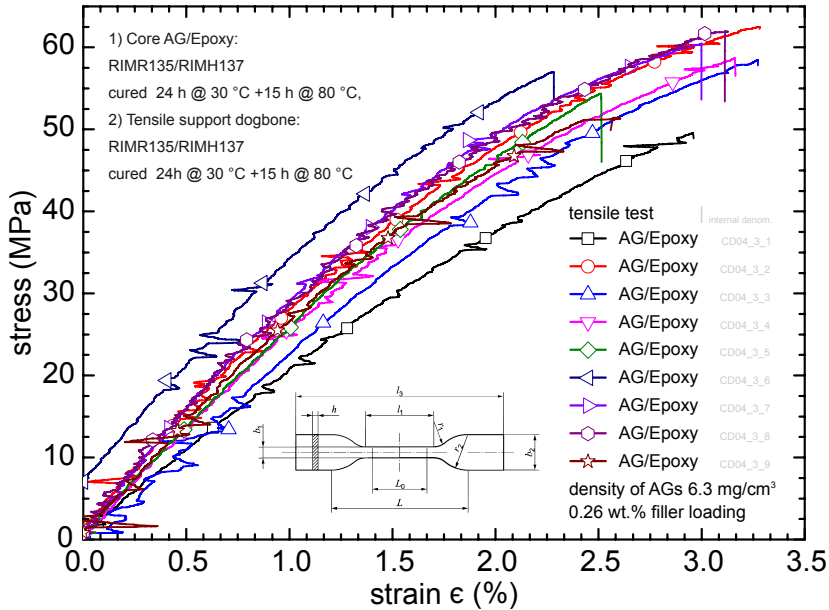


Abb. 4.29: Spannungs-Dehnungsverläufe von AG-PNCs (Epoxid: RIMR 135/RIMH 137) mit $\Phi \approx 0,26$ wt.%.

Die mechanische Charakterisierung von AG-PNCs ist u.a. Inhalt des Projektes EU “Graphene Flagship”. Hier sind nur die AG-PNCs, die für die elektrischen Betrachtungen dieser Arbeit hergestellt worden sind, untersucht worden. Das Herstellungsverfahren für die Polymerinfiltration für AG-PNCs ist Ergebnis der hier betreuten Masterarbeit [173].

Die Abb. 4.29 zeigt 9 Spannungs-Dehnungsverläufe von AG-PNCs ($\Phi = 0,26$ wt.%; Matrix: RIMR-135/RIMH 137, Geometrie: DIN EN ISO 527-2 dogbone type 5A), die mit CS-AGs der Dichte $\rho \approx 6,28$ mg/cm³ gefüllt sind. Die AG-PNCs weisen Bruchdehnungen von etwa $\varepsilon_r \approx 3\%$ auf; vgl. Abb. 4.29. Der plastische Verformungsbereich des ungefüllten Epoxidharzes ($\varepsilon_{r,RIM135} \approx 6\%$) ist bei AG-PNCs nicht zu beobachten. E-Moduln und Zugfestigkeiten der hier gezeigten AG-PNCs entsprechen weitgehend denen des reinen Epoxidharzsystems RIMR 135/RIMH 137; vgl. Datenblatt.

AG-PNCs weisen zwei geometrisch getrennte Bereiche mit Matrix auf. Neben den Poren zwischen den Tetrapoden ist das innere Volumen der Arme (μm^3) mit Polymer gefüllt. Da dieses bei anderen PNCs basierend auf CNTs oder Graphenen nicht der Fall ist, muss künftig geprüft werden, ob diese Morphologie das Verformungsverhalten von AG-PNCs beeinflusst (vgl. ggf. vorhandene Spannungsspitzen und Behinderung der plastischen Verformung von Epoxid). Bisherige Erkenntnisse zum Bruchverhalten finden sich in [197] von S. CHANDRASEKARAN et al. aus dem Jahr 2015.

Die piezoresistive Charakterisierung der AG-PNCs ($\Phi = 0,26$ wt.%) ist in Abb. 4.30 gezeigt. Es können stark differierende Kurvenverläufe der relativen Widerstandsänderungen gegenüber der mechanischen Dehnung beobachtet werden. Sechs von neun Proben zeigen einen k-Faktor von $k < 2$ mit linearem bis exponentiellem Verlauf. Zwei Proben zeigen k-Faktoren zwischen $k = 3-4$ mit einem recht linearen Verlauf. Eine Probe weist einen k-Faktor von ca. $k \approx 9$ auf. Die Ergebnisse könnten auf lokale Abweichungen der Packungs- und Vernetzungsdichten innerhalb der AGs hindeuten. Die Untersu-

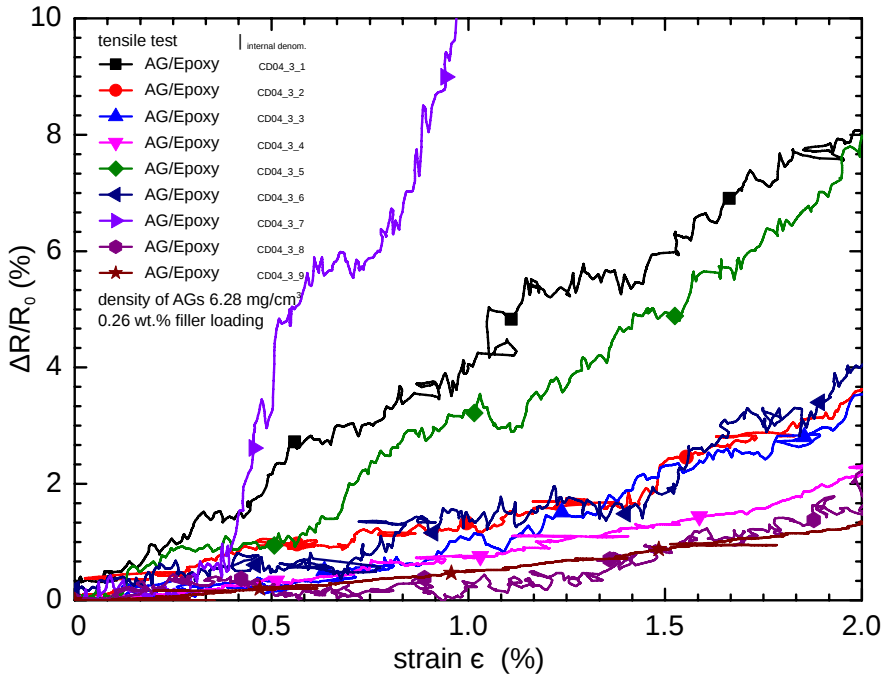


Abb. 4.30: Relative Änderung des elektrischen Widerstandes $\Delta R/R_0(\varepsilon = 0\%)$ von AG-basierten PNCS (Epoxyd: RIMR 135/-RIMH 137; $\Phi \approx 0,26$ wt.%) über der Zugdehnung.

chungen wurden wegen Überschneidung zu dem EU-Projekt hier nicht vertieft. Eine einzelne Probe (Bezeichnung “CD04_3_7”) weicht stark von übrigen Proben ab: Hier sind zwei vertikale Sprünge (ca. $\Delta R/\Delta R_0 \approx 10\%$ bei $\varepsilon \approx 1\%$ und $\varepsilon \approx 2,2\%$) zu beobachten; vgl. Abb. 4.31.

Diskussion zum piezoresistiven Verhalten von AG-PNCs: Bei “klassischen“ CNT-basierten RPNCs mit $\Phi = 0,03$ wt.% dispergierten C150P MWCNTs werden k-Faktoren in Höhe von ca. $k \approx 3-5$ erwartet [184]; vgl. Abb. 4.30. Die hier untersuchten AG-PNCs weisen deutlich kleinere k-Faktoren auf; vgl. 4.18 u. Abschn. 4.1.5. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen an die verminderte Tunnelleitung in AGs. A priori wurde erwartet, dass sich in AG-PNCs etwaig diskrete Sprünge der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/\Delta R_0$ unter unidirektionaler Zugdehnung ergeben. Diese Annahme ist begründet darin, dass in AG-PNCs mit Stromleitung über wenige diskrete, kovalente Pfade gerechnet wurde. Die wenigen Experimente zur Piezoresistivität in dieser Arbeit bestätigen diese Vermutung nicht. Scheinbar findet doch ein signifikanter Anteil des Ladungstransportes über benachbarte, jedoch nicht kovalent verbundene Graphitelemente statt. Entsprechende Untersuchungen werden im EU-Projekt “Graphene Flagship” vertieft.

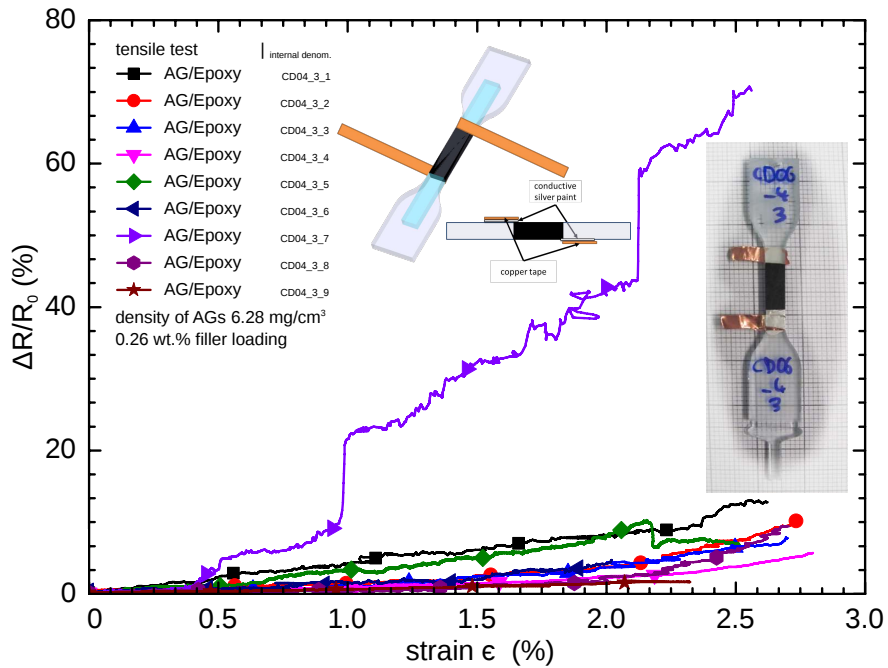


Abb. 4.31: Relative Änderung des elektrischen Widerstandes $\Delta R/R_0(\varepsilon = 0\%)$ von AG-PNCs (Epoxid: RIMR 135/RIMH 137; $\Phi \approx 0,26$ wt.%) über der Zugdehnung.

4.5 Fazit: Elektrische Leitfähigkeiten von Aerographit-basierten PNCs versus CNT-basierten PNCs

Im Abschnitt 4.2 wurden die CNT-basierten APNCs und RPNCs dieser Arbeit mit den CNT-PNCs der Literatur verglichen. Folgend wird diese Betrachtung um AG-PNCs erweitert. Hierbei wird die Art des graphitischen Füllstoffs ignoriert. AG-PNCs weisen folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu bisherig etablierten PNCs auf Basis von Kohlenstoffnanopartikeln auf:

1. Aerographit ist ein 3D-vernetzter Füllstoff. Diese Eigenschaft ist bei anderen Füllstoffen wie CNTs, CB oder 'graphene flakes' nicht gegeben. In der Literatur existieren jedoch andere vordefinierte Schwamm- u. Netzwerkstrukturen aus z.B. CNTs [150, 48, 49, 50, 160, 51, 52] und Graphen oder GO [159, 162, 198, 152, 163, 165, 47, 199, 46]. Ob sich bei den genannten Netzwerken die Partikel bei einer Infiltration mit Polymer trennen ist bisher nicht in der Literatur geklärt. Für kovalent vernetzte Strukturen existieren bisher nur wenige Arbeiten: z.B. CVD-Graphen auf Ni-Schwämmen oder HOPG beschichtete CNTs [200]; vgl. Abschn. 2.5.
2. Das Netzwerk zur elektr. Leitung wird bei AG-PNCs durch die Templat-Geometrie vorgegeben. Die Netzwerke sind statistisch verteilt und orientiert und damit vergleichbar mit dispergierten CNT-PNCs.
3. Aktuelle AG weisen Längen der Arme/Filamente in der μm -Skala⁵⁵ auf und sind damit vergleichbar mit CNT-PNCs, die auf dispergierten kommerziellen CNTs basieren.
4. AGs besitzen eine Dichte die bei Füllung mit Polymer zu ähnlichen Füllstoffanteilen wie typische dispergierte CNT-PNCs führt.
5. Die AG-Synthese ermöglicht prinzipiell eine umfangreiche Gestaltungsfreiheit bezüglich folgender Parameter: Dichte, innere Aspektverhältnisse, Vernetzungsdichte. Die Synthese des AGs muss künftig weiter stabilisiert und ausgebaut werden. Im Bereich der Forschung um PNCs, soll das Potential genutzt werden Studien mit variierenden Anteilen direkter Leitung (über kovalente Verbindungen) und indirekter Leitung (Tunneln) zu ermöglichen. In dieser Arbeit konnten bisher nur notwendige Methoden zur Herstellung erarbeitet werden.

Die Abb. 4.32 fasst elektr. Leitfähigkeiten von PNCs über den Gewichtsanteil eines graphitischen Füllstoffes für folgende PNCs zusammen:

- Dispersiv hergestellte CNT-PNCs (Datenpunkte aus Review-Artikel KOVACS, BAUHOFFER et al. [1]).
- Hoch gefüllte RPNCs und hoch gefüllte gerichtete APNCs⁵⁶ dieser Arbeit.
- Niedrig gefüllte aber vernetzte AG/Epoxid-PNCs⁵⁷ dieser Arbeit.

Die Abb. 4.32 zeigt zusätzlich zu den APNCs/RPNCs die hier ermittelten elektr. Leitfähigkeiten für AG-PNCs über den jeweiligen Füllstoffanteil. Es sind dabei in roter Farbe AG-PNCs mit Epoxidmatrix und in blauer Farbe AG-PNCs mit Polyurethanmatrix gezeigt. Die im Diagramm sichtbare Schar für σ bei $\Phi = \text{const.}$ ergibt sich bei variierenden Abmessungen der getesteten AG-PNCs; vgl. Abschn. 3.2.2 u. 4.4.1. In dieser Arbeit wurde für AG-PNCs nur der Füllstoffbereich von $\Phi = 0,2\text{-}0,6 \text{ wt.}\%$ untersucht. Die Leitfähigkeiten von AG-PNCs sind von bisherigen Schwankungen der ZnO-Template

⁵⁵ nm-skalige ZnO Template und AGs sind schon in August 2013 erfolgreich synthetisiert worden.

⁵⁶ Epoxid: RIMR 135/RIMH 137.

⁵⁷ Epoxid: RIMR 135/RIMH 137.

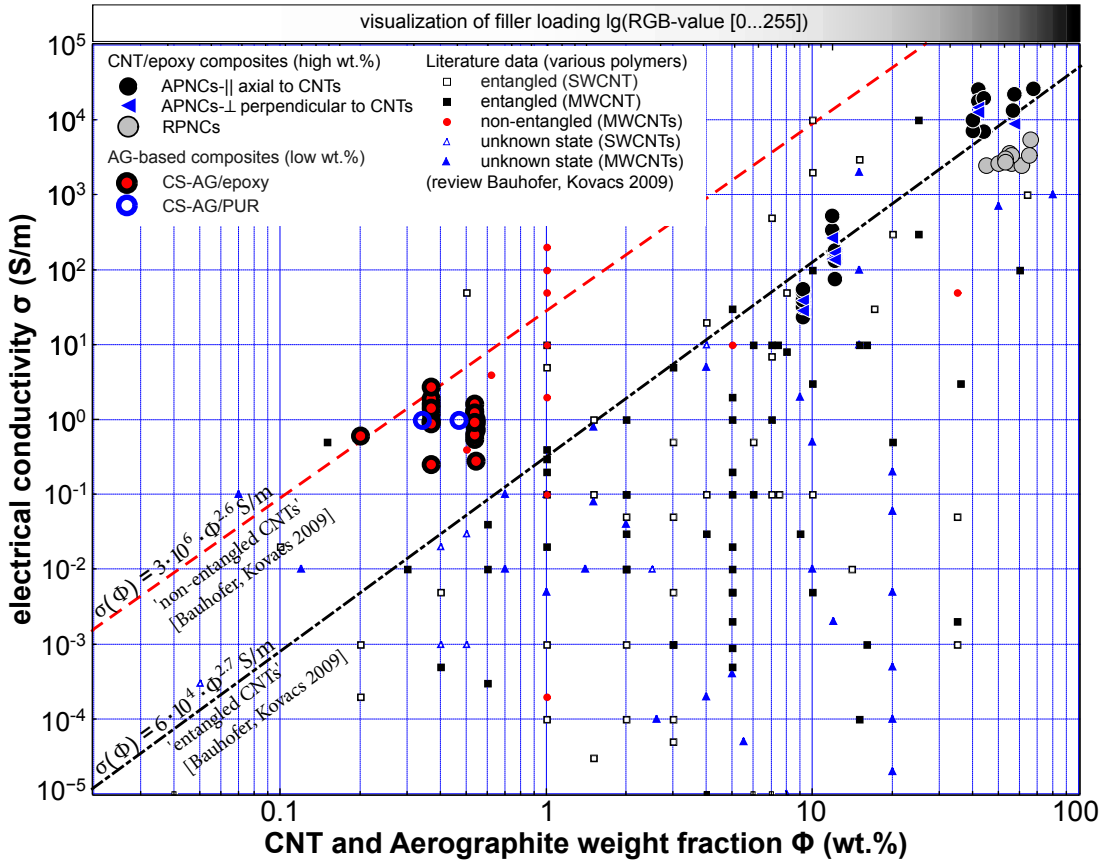


Abb. 4.32: Gemeinsame Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite dieser Arbeit: hoch gefüllte CNT-basierte APNCs/RPNCs und Aerographit-basierte PNCS. Es sind zudem Literaturdaten für die elektr. Leitfähigkeit σ versus Füllgrad Φ von dispergierten CNT-PNCs gezeigt; Quelle: Review-Artikel [1] (2009). Die beiden Linien entsprechen den in [1] extrapolierten Abhängigkeiten $\sigma(\Phi)$ für verschiedene CNT-Geometrien. Mit den APNCs/RPNCs wurde der Füllgradbereich $\Phi \approx 10\text{-}70$ wt.% bei verschiedenen CNT-Orientierungen und CNT-Typen untersucht. Im Maximum wurden elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma_{max} = 37000$ S/m erreicht (APNC-|| $\Phi \approx 68$ wt.%). Bisherige AG-PNCs deuten auf eine weit gesteigerte Effektivität σ/Φ hin.

und CVD-Prozesse beeinflusst; vgl. Abschn. 6. AG-PNCs weisen im Vergleich zum Großteil der in der Literatur berichteten CNT-PNCs signifikant höhere elektr. Leitfähigkeiten auf. Dieses wird den kovalenten Verbindungen in den AG-Netzwerken zugeschrieben.

Aus der Gegenüberstellung der CNT-basierten APNCs/RPNCs und bisherigen AG-PNCs gegenüber Literaturwerten für dispergierte CNT-PNCs [1] folgt: Auch unidirektional orientierte APNCs mit hohen Füllstoffanteilen von CNTs setzten sich hinsichtlich der Zunahme der elektr. Leitfähigkeit mit Füllstoffanteil $\sigma(\Phi)$ nicht signifikant von bekannten Skalierungsregeln für dispergierte und unverschlaufte ('non-entangled') CNTs ab. Anhand der APNCs dieser Arbeit, die als repräsentativ auch für andere APNCs gesehen werden können, zeigen, dass die in [1] aufgestellte Skalierungsregel für 'non-entangled' CNTs zumindest für Füllgrade $\Phi > 50$ wt.% nicht mehr als allgemeingültig gehalten werden kann. Die AG-PNCs demonstrieren eine Steigerung der Effizienz σ/Φ der elektr. Leitung bei geringen Füllgraden, wenn 3D-vernetzte Graphit-basierte Füllstoffstrukturen eingeführt werden..

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird die Ausprägung der elektr. Leitfähigkeit von PNCs über verschiedene Arten von Kohlenstoffnanopartikel und verschiedene Bereiche von Füllgraden in Epoxid betrachtet. Technologische Grenzen sind für hohe Füllgrade und/oder neue Füllstoffe zu evaluieren. Zeitgleich können mit der jeweiligen Struktur der PNCs dieser Arbeit Effekte, wie der Einfluss von intrinsischer Leitfähigkeit der Nanopartikel versus Tunnelwiderstände, untersucht werden. Für CNT-basierte PNCs ist hier eine bisher einmalige Breite der Füllgrade von $\Phi \approx 10-70$ wt.% bei zeitgleicher Variation der Orientierungen/Arten der CNTs zu nennen. Die Aerographit-basierten PNCs knüpfen mit einem neu entwickelten Füllstoffnetzwerk an jüngste Entwicklungen der Synthese von 'nanocarbons' an. Die Diskussion dieser Arbeit erfolgte in zwei Stufen. Eine dritte Stufe ist der Ausblick.

Stufe 1 CNT-basierte PNCs: Erstmals wurde systematisch der Füllgradbereich $\Phi \approx 10-70$ wt.% für PNCs mit paralleler Ausrichtung von CNTs (APNCs-||) und senkrechter Ausrichtung von CNTs (APNCs- \perp) hinsichtlich mechanischer ($E(\Phi)$) und elektrischer Eigenschaften ($\sigma(\Phi)$) untersucht. Es wurden für APNCs- \perp erstmals elektrische, mechanische, thermoelektrische und piezoresistive Kennwerte generiert. Im Maximum können mit den APNCs-|| elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma_{max} \approx 37000$ S/m und E-Moduln von $E_{max} = 36$ GPa demonstriert werden (APNCs-|| mit $\Phi_{max} = 68$ wt.%). Diese Eigenschaften gehören zu den höchsten bisher in der Literatur berichteten. Erstmals können CNT-PNCs, die auf kommerziellen CNTs (ungerichtet, industrielle Massenproduktion) basieren, mit hohen Füllgraden von bis zu $\Phi \approx 55-69$ wt.% hergestellt und untersucht werden. Diese RPNCs (isotrop) weisen elektr. Leitfähigkeiten von $\sigma_{max} \approx 2000-4000$ S/m und E-Moduln von bis zu $E_{max} \approx 6$ GPa auf. Die APNCs-||, APNCs- \perp und RPNCs dieser Arbeit werden mit den Ergebnissen aus zwei Dekaden Forschung über dispergierte CNT-PNCs (isotrop, niedriger Füllgrad) verglichen. Mit den APNCs und RPNCs dieser Arbeit wurden teils offene Fragen aus den folgenden Bereichen beantwortet: elektrische Eigenschaften (Abschn. 4.1.8), mechanische Eigenschaften (Abschn. 4.1.8), piezoresistive Eigenschaften (Abschn. 4.1.8) und thermoelektrische Eigenschaften (Abschn. 4.1.8).

Übergeordnetes Erkenntnis ist, dass sich die elektr. Leitfähigkeiten bei hohen Füllgraden und modernen CNTs (Länge, Strukturqualität) über ca. 3-5 Größenordnungen gegenüber dispergierten CNT-PNCs (meist $\Phi \ll 10$ wt.%) steigern lassen. Jedoch zeigen APNCs relativ gesehen keine signifikant höhere Effektivität der elektr. Leitung pro Füllgrad (σ / Φ).

Stufe 2 PNCs mit graphitischen Füllstoffen: Mit den entwickelten 3D-vernetzten Füllstoffnetzwerken des Aerographits ist es möglich PNCs mit vorgegebenen und kovalent vernetzten Leitungsnetzwerken auszustatten. Kovalente Brücken im hoch-porösen, graphitischen Netzwerk verringern den Einfluss von Tunnelwiderständen. Dies ist ein Unterscheidungsmerkmal gegenüber PNCs, die auf einzelnen Partikeln, wie z.B. CNTs und Graphenen, basieren. Für AG-PNCs kann hier eine gesteigerte Effizienz der elektr. Leitfähigkeit pro Massenanteil σ/Φ gegenüber allen bisherigen Arten von CNT-PNCs nachgewiesen werden. In Abschn. 4.5 fand ein Vergleich folgender PNCs statt: CNT-PNCs dieser Arbeit ($\Phi \approx 10-70$ wt.%), CNT-PNCs der Literatur bis zum Jahr 2009 (meist $\Phi \lll 10$ wt.%) und AG-PNCs ($\Phi \approx 0,2-0,6$ wt.%).

Stufe 3: Ausblick zur elektrischen Leitfähigkeit von PNCs mit graphitischen Füllstoffen: Die

Abb. 5.1 fasst die Ergebnisse dieser Arbeit über PNCs mit Kohlenstoffnanopartikeln zusammen. In der Grafik sind qualitativ typische 'Cluster' zur Abschätzung der zu erwartenden elektr. Leitfähigkeit σ für folgende Arten von PNCs eingezeichnet: (i) dispergierte CNT-PNCs (Literatur bis 2009), (ii) hoch gefüllte APNCs/RPNCs dieser Arbeit, (iii) AG-PNCs dieser Arbeit. Bisher nicht charakterisiert ist ein spekulativer Erwartungsbereich für AG-PNCs, die auf AGs geringerer Dichte basieren, eingezeichnet. Es wird erwartet, dass bei Nutzung von AGs der Variante HF-AG sich zu bisherigen AG-PNCs vergleichbare elektr. Leitfähigkeiten bei niedrigeren Füllstoffanteilen erzielen lassen könnten, wenn höhere Vernetzungsdichten bei weniger abgedichtetem Graphit erzielt werden kann. Für Abschätzung künftiger technologischer Entwicklungen ergeben sich folgende Erwartungshaltungen:

- CNT-basierte PNCs (dispergiert, isotrop, niedriger bis mittlerer Füllgrad): Die Steigerung der Füllgrade ist limitiert durch den Viskositätsanstieg der Polymere. Es werden auch heute meist CNTs kurzer Länge und geringer Graphitisierung genutzt (vgl. industrielle Verfügbarkeit). Dispergierverfahren zur Erzeugung von Leitungsnetzwerken sind über zwei Dekaden optimiert worden. Sollten nicht signifikant längere CNTs eingesetzt werden, wird künftig nicht mit einer signifikanten Verbesserung hinsichtlich der maximalen elektr. Leitfähigkeit σ_{max} und der Effizienz σ/Φ für entsprechende PNCs gerechnet.
- CNT-basierte APNCs (anisotrop, hoher Füllgrad): Maximale Füllgrade sind quasi erreicht. Nur wenn stark verbesserte CNTs (vorrangig Länge, Welligkeit) oder CNT-Fasern eingeführt werden, kann künftig mit weitere Steigerungen der maximalen Leitfähigkeit σ_{max} und/oder der Effizienz der elektr. Leitung σ/Φ für entsprechende PNCs gerechnet werden.
- AG-basierte PNCs (isotrop, niedriger Füllgrad): Minimale und maximale Füllgrade in PNCs sind bisher unbekannt. Inwieweit der Füllstoff künftig erfolgreich weiter entwickelt werden kann, kann hier nicht eingeschätzt werden. Anzustreben sind u.a.: Erhöhung der Volumendichte kovalenter Verbindungen, nm-Strukturierung, nm/ μm -Hierarchie, Erhöhung der Graphitisierung. Sollte es gelingen, das prinzipiell gegebene Potential umzusetzen, könnte dieses zu einer signifikanten Steigerung der maximalen elektr. Leitfähigkeit σ_{max} und der Effizienz σ/Φ von entsprechenden PNCs führen.
- alle '3D nanocarbon' basierenden PNCs: Die Synthese des AGs ist nur einer von seit dem Jahr 2012 vermehrt untersuchten Ansätzen vorstrukturierte Leitungsnetzwerke für graphit-basierte PNCs zur Verfügung zu stellen; vgl. Abschn. 2.5. Es gelten gleiche Erwartungen wie für AG-PNCs.

Ausblick zum Aerographit (losgelöst vom Kontext der PNCs): Das Aerographit weist hohe spezifische mechanische und elektrische Eigenschaften auf; vgl. [154]. Temporär war das AG als Struktur geringster Festkörperdichte bekannt. Neben dem Einsatz für PNCs wurde in den Jahren 2010-2015 die Forschung in Richtung funktionaler Anwendungen vorangetrieben; vgl. 6.4.3. Seitens der Synthese wurde erstmals gezeigt, dass Metalloxide als Templat für Graphite/Graphene via CVD-Verfahren genutzt werden können. Es ergibt sich eine Vielzahl an offenen Fragen bezüglich atomarer Struktur und Synthesemechanismen. Die technisch maximal erreichbaren Struktureigenschaften sind bisher nicht abschätzbar. In dieser Dissertationsschrift sind die Kapitel 2 (Grundlagen) und 6 (Anhang Aerographit) der Weiterentwicklung und künftigen Forschung gewidmet.

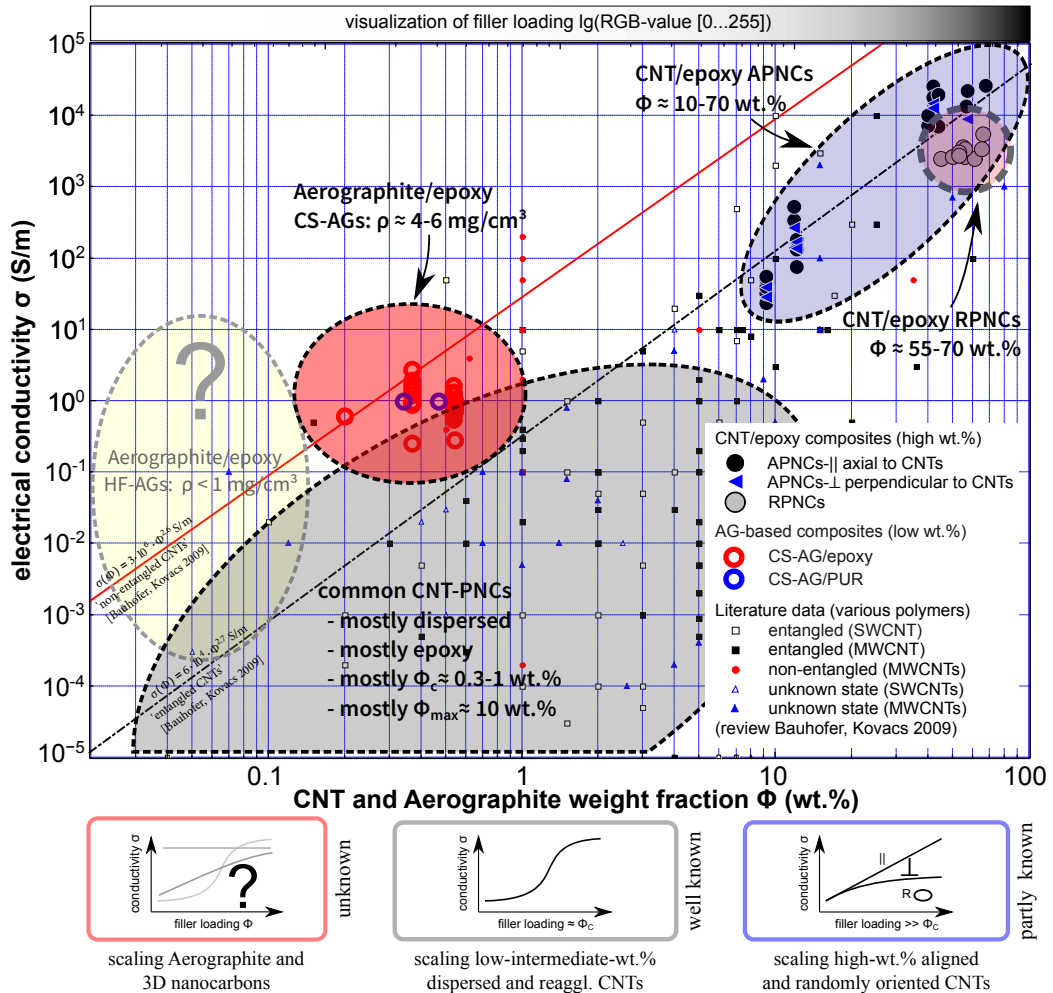


Abb. 5.1: Elektrische Leitfähigkeiten σ von 'nanocarbon'-basierten PNCs über den Füllstoffanteil Φ . Es sind 'Cluster' typischer Füllgradbereiche Φ und elektr. Leitfähigkeiten σ für folgende Arten von PNCs eingezeichnet: (i) dispergierte CNT-basierte PNCs (Werte aus [1], grau), (ii) CNT-basierte APNCs/RPNCs (diese Arbeit; $\Phi \approx 10\text{-}70$ wt.%, blau), (iii) bisherige AG-PNCs (hier: CS-AG $\rho \approx 4\text{-}6$ mg/cm³; $\Phi \approx 0,2\text{-}0,6$ wt.%, rot).

Als Ausblick auf künftige Forschung ist ein möglicher Erwartungsbereich für AG-PNCs, basierend auf der Variante HF-AG ($\rho < 1$ mg/cm³), eingezeichnet (gelb). Unter dem Diagramm sind jeweils die bisher bekannten Verläufe von $\sigma(\Phi)$ schematisch skizziert; vgl. Fragestellung in Abb. 1.1.

Literatur

- [1] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Composites Science and Technology* 69 (10), (2009). doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018. 5, 26, 71, 72, 73, 83, 84, 87
- [2] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews* 110 (1), (2010). doi:10.1021/cr900070d. 5, 9, 12
- [3] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macias, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-c. Charlier, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today* 5 (4), (2010). doi:10.1016/j.nantod.2010.06.010. 6, 7, 8, 9, 10, 13, 14
- [4] A. Hirsch, The era of carbon allotropes., *Nature materials* 9 (11), (2010). doi:10.1038/nmat2885. 6, 7
- [5] C. J. Shearer, A. Cherevan, D. Eder, Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids, *Advanced Materials* 26, (2014). doi:10.1002/adma.201305254. 6
- [6] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon* 48 (8), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2010.01.058. 6, 9, 10, 11
- [7] A. H. C. Neto, The carbon new age, *Materials Today* 13 (3), (2010). doi:10.1016/S1369-7021(10)70029-8. 6
- [8] H.-P. Boehm, Graphen - wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde, *Angewandte Chemie* 122 (49), (2010). doi:10.1002/ange.201004096. 7
- [9] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon* 44 (9), (2006). doi:10.1016/j.carbon.2006.03.019. 7
- [10] B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859), (1859). 7, 10
- [11] E. Franklin, R. E. Franklin, A study of the fine structure of carbonaceous solids by measurements of true and apparent densities, *Trans. Faraday Soc.* 45, (1949). 7, 17
- [12] R. E. Franklin, The structure of graphitic carbons, *Acta Crystallographica* 4 (3), (1951). doi:10.1107/S0365110X51000842. 7, 17
- [13] W. Scholz, H. P. Boehm, Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 369 (3-6), (1969). doi:10.1002/zaac.19693690322. 7, 10, 21, 22
- [14] G. M. Jenkins, K. Kawamura, Structure of glassy carbon., *Nature* 231 (5299), (1971). doi:10.1038/231175a0. 7, 8, 17
- [15] P. Harris, Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite, *Interdisciplinary Science Reviews* 26 (3), (2001). doi:10.1179/030801801679467. 7, 17
- [16] P. J. F. Harris, New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 30 (4), (2005). doi:10.1080/10408430500406265. 7, 8, 17, 18, 19, 21, 22
- [17] P. J. F. Harris, Fullerene-like models for microporous carbon, *Journal of Materials Science* 48 (2), (2013). doi:10.1007/s10853-012-6788-1. 7
- [18] H. Li, C. Xu, N. Srivastava, K. Banerjee, Carbon Nanomaterials for Next-Generation Interconnects and Passives: Physics, Status, and Prospects, *IEEE Transactions on Electron Devices* 56 (9), (2009). doi:10.1109/TED.2009.2026524. 7, 12
- [19] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Progress in Materials Science* 56 (8), (2011). doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003. 7, 9, 11
- [20] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6 (3), (2007). doi:10.1038/nmat1849. 7, 9
- [21] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (7065), (2005). doi:10.1038/nature04233. 7
- [22] O. Frank, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, C. Galiotis, Compression behavior of single-layer graphenes., *ACS nano* 4 (6), (2010). doi:10.1021/nn100454w. 7
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films., *Science (New York, N.Y.)* 306 (5696), (2004). doi:10.1126/science.1102896. 7, 9
- [24] J. C. Meyer, a. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets., *Nature* 446 (7131), (2007). doi:10.1038/nature05545. 7, 19
- [25] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 49 (49), (2010). doi:10.1002/anie.201003024. 7, 9, 10, 11, 12
- [26] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (5887), (2008). doi:10.1126/science.1157996. 7
- [27] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano letters* 8 (10), (2008). doi:10.1021/nl802558y. 7, 12
- [28] R. J. Young, I. a. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Composites Science and Technology* 72 (12), (2012). doi:10.1016/j.compscitech.2012.05.005. 7, 10, 12
- [29] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (6042), (1985). doi:10.1038/318162a0. 7

- [30] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (6348), (1991). doi:10.1038/354056a0. 7
- [31] S. Iijima, Growth of carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: B* 19 (1-2), (1993). doi:10.1016/0921-5107(93)90184-0. 7
- [32] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication, *Nature nanotechnology* 4 (1), (2009). doi:10.1038/nnano.2008.365. 8, 10
- [33] I. Union, O. F. Pure, A. Chemistry, E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. P. Boehm, H. Marsh, S. Muller, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure and Applied Chemistry* 67 (3), (1995). doi:10.1351/pac199567030473. 8, 9, 11, 17, 18, 19, 22, 110, 111, 139, 140, 153
- [34] P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K. A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato, A. Bianco, Classification Framework for Graphene-Based Materials, *Angewandte Chemie International Edition* 53 (30), (2014). doi:10.1002/anie.201403335. 8, 11
- [35] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science* 323 (5914), (2009). doi:10.1126/science.1167130. 8, 20, 156
- [36] A. Savchenko, Transforming Graphene, *Science* 323 (January), (2009). 8
- [37] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide., *ACS nano* 4 (8), (2010). doi:10.1021/nn1006368. 8, 21, 22, 26
- [38] N. R. Wilson, P. A. Pandey, R. Beanland, R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J. P. Rourke, S. J. York, J. Sloan, Graphene Oxide: Structural Analysis and Application as a Highly Transparent Support for Electron Microscopy, *ACS Nano* 3 (9), (2009). doi:10.1021/nn900694t. 8, 20, 21, 24, 155
- [39] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448 (7152), (2007). doi:10.1038/nature06016. 8, 21
- [40] C. Chen, Q.-H. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P.-X. Hou, M. Wang, H.-M. Cheng, Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane, *Advanced Materials* 21 (29), (2009). doi:10.1002/adma.200803726. 8, 22
- [41] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y. J. Chabal, The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide, *ACS Nano* 4 (10), (2010). doi:10.1021/nn101844t. 8, 21, 25
- [42] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, X. Wang, Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors, *ACS nano* 4 (5), (2010). doi:10.1021/nn901311t. 8, 12
- [43] D. V. D. Kosynkin, A. L. A. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons., *Nature* 458 (7240), (2009). doi:10.1038/nature07872. 8, 10
- [44] X. Wang, H. Dai, Etching and narrowing of graphene from the edges, *Nature Chemistry* 2 (8), (2010). doi:10.1038/nchem.719. 8
- [45] M. A. Rafiee, W. Lu, A. V. Thomas, A. Zandiatashbar, J. Rafiee, J. M. Tour, N. A. Koratkar, Graphene nanoribbon composites., *ACS nano* 4 (12), (2010). doi:10.1021/nn102529n. 8, 10
- [46] Z. Xu, Y. Zhang, P. Li, C. Gao, Strong, Conductive, Lightweight, Neat Graphene Aerogel Fibers with Aligned Pores, *ACS Nano* 6 (8), (2012). doi:10.1021/nn3021772. 8, 71, 83
- [47] M. A. Worsley, T. T. Pham, A. Yan, S. J. Shin, J. R. I. Lee, M. Bagge-Hansen, W. Mickelson, A. Zettl, L. Livermore, M. A. Worsley, T. T. Pham, A. Yan, S. J. Shin, J. R. I. Lee, M. Bagge-Hansen, W. Mickelson, A. Zettl, L. Livermore, Synthesis and Characterization of Highly Crystalline Graphene Aerogels, *ACS Nano* 8 (10), (2014). doi:10.1021/nn505335u. 8, 83
- [48] T. Bordjiba, M. Mohamedi, L. H. Dao, New class of carbon-nanotube aerogel electrodes for electrochemical power sources, *Advanced Materials* 20 (4), (2008). doi:10.1002/adma.200701498. 8, 29, 83
- [49] X. Gui, A. Cao, J. Wei, H. Li, Y. Jia, Z. Li, L. Fan, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Soft, highly conductive nanotube sponges and composites with controlled compressibility, *ACS nano* 4 (4), (2010). doi:10.1021/nn100114d. 8, 29, 83
- [50] X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu, Carbon nanotube sponges, *Advanced Materials* 22 (5), (2010). doi:10.1002/adma.200902986. 8, 29, 83
- [51] M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, K. Hata, Carbon nanotubes with temperature-invariant viscoelasticity from -196 degrees to 1000 degrees C., *Science (New York, N.Y.)* 330 (6009), (2010). doi:10.1126/science.1194865. 8, 29, 83
- [52] J. Zou, J. Liu, A. S. Karakoti, A. Kumar, D. Joung, Q. Li, S. I. Khondaker, S. Seal, L. Zhai, Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel, *ACS nano* 4 (12), (2010). doi:10.1021/nn102246a. 8, 29, 83
- [53] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family â A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon* 65 (9), (2013). doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038. 9
- [54] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, Structural defects in graphene., *ACS nano* 5 (1), (2011). doi:10.1021/nn102598m. 9, 10, 155
- [55] M. Acik, Y. J. Chabal, Nature of Graphene Edges: A Review, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (7), (2011). doi:10.1143/JJAP.50.070101. 9, 140, 156

- [56] S. Park, R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes., *Nature nanotechnology* 4 (4), (2009). doi:10.1038/nnano.2009.58. 9, 10
- [57] K. Lü, G. Zhao, X. Wang, A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management, *Chinese Science Bulletin* 57 (11), (2012). doi:10.1007/s11434-012-4986-5. 9, 10
- [58] K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, The chemistry of graphene, *Journal of Materials Chemistry* 20 (12), (2010). doi:10.1039/b920539j. 9, 10
- [59] W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80 (6), (1958). doi:10.1021/ja01539a017. 10
- [60] S. Matzner, H. P. Boehm, Influence of nitrogen doping on the adsorption and reduction of nitric oxide by activated carbons, *Carbon* (11), (1998). 10
- [61] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, H.-M. Cheng, Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation, *ACS Nano* 3 (2), (2009). doi:10.1021/nn900020u. 10, 11, 21, 25
- [62] H. C. Schniepp, J. I. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, R. K. Prud, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (17), (2006). doi:10.1021/jp060936f. 10, 21, 154
- [63] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, L. C. Brinson, M. Herrera-Alonso, R. K. Prud'Homme, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature nanotechnology* 3 (6), (2008). doi:10.1038/nnano.2008.96. 10
- [64] P. Steurer, R. Wessert, R. Thomann, R. Mülhaupt, Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide, *Macromolecular Rapid Communications* 30 (4-5), (2009). doi:10.1002/marc.200800754. 10
- [65] L. S. Schadler, L. C. Brinson, W. G. Sawyer, Polymer nanocomposites: A small part of the story, *JOM* 59 (3), (2007). doi:10.1007/s11837-007-0040-5. 10, 26
- [66] J. L. Vickery, A. J. Patil, S. Mann, Fabrication of Graphene-Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures, *Advanced Materials* 21 (21), (2009). doi:10.1002/adma.200803606. 10
- [67] G. Eda, M. Chhowalla, Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics, *Advanced Materials* 22 (22), (2010). doi:10.1002/adma.200903689. 10, 12, 21, 71
- [68] A. L. Elias, A. R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. J. González, D. Ramírez-González, L. Ci, E. Muñoz-Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones, Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels., *Nano letters* 10 (2), (2010). doi:10.1021/nl901631z. 10
- [69] J. Du, L. Zhao, Y. Zeng, L. Zhang, F. Li, P. Liu, C. Liu, Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure, *Carbon* 49 (4), (2011). doi:10.1016/j.carbon.2010.11.013. 10
- [70] Y. Wu, B. Wang, Y. Ma, Y. Huang, N. Li, F. Zhang, Y. Chen, Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films, *Nano Research* 3 (9), (2010). doi:10.1007/s12274-010-0027-3. 10
- [71] R. Ruoff, Graphene: calling all chemists, *Nature nanotechnology* 3 (1), (2008). doi:10.1038/nnano.2007.432. 10
- [72] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nature Chemistry* 2 (12), (2010). doi:10.1038/nchem.907. 10
- [73] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, J. N. Coleman, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nature Materials* 13 (6), (2014). doi:10.1038/nmat3944. 10
- [74] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, W. A. de Heer, Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC., *Nature nanotechnology* 5 (10), (2010). doi:10.1038/nnano.2010.192. 11
- [75] C.-M. Seah, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, *Carbon* 70, (2014). doi:10.1016/j.carbon.2013.12.073. 11
- [76] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* 324 (5932), (2009). doi:10.1126/science.1171245. 11, 12
- [77] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst, *Nano Letters* 10 (10), (2010). doi:10.1021/nl102355e. 11
- [78] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition., *Nano letters* 9 (1), (2009). doi:10.1021/nl801827v. 11, 22
- [79] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology* 5 (8), (2010). doi:10.1038/nnano.2010.132. 11, 12

- [80] S. Kumar, N. McEvoy, T. Lutz, G. P. Keeley, V. Nicolosi, C. P. Murray, W. J. Blau, G. S. Duesberg, Gas phase controlled deposition of high quality large-area graphene films, *Chemical Communications* 46 (9), (2010). doi:10.1039/b919725g. 12, 155
- [81] V. P. Verma, S. Das, I. Lahiri, W. Choi, Large-area graphene on polymer film for flexible and transparent anode in field emission device, *Applied Physics Letters* 96 (20), (2010). doi:10.1063/1.3431630. 12
- [82] R. Wang, Y. Hao, Z. Wang, H. Gong, J. T. L. Thong, Large-diameter graphene nanotubes synthesized using ni nanowire templates., *Nano letters* 10 (12), (2010). doi:10.1021/nl102445x. 12
- [83] P. Guo, H. Song, X. Chen, Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries, *Electrochemistry Communications* 11 (6), (2009). doi:10.1016/j.elecom.2009.04.036. 12
- [84] Z. Chen, W. Ren, B. Liu, L. Gao, S. Pei, Z.-S. Wu, J. Zhao, H.-M. Cheng, Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane, *Carbon* 48 (12), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2010.05.052. 12, 25, 155
- [85] T. Wei, F. Wang, J. Yan, J. Cheng, Z. Fan, H. Song, Microspheres composed of multilayer graphene as anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 653 (1-2), (2011). doi:10.1016/j.jelechem.2011.01.010. 12
- [86] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.-M. Cheng, Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition, *Nature Materials* 10 (6), (2011). doi:10.1038/nmat3001. 12, 29
- [87] J. Jia, X. Sun, X. Lin, X. Shen, Y. W. Mai, J. K. Kim, Exceptional Electrical Conductivity and Fracture Resistance of 3D Interconnected Graphene Foam/Epoxy Composites, *ACS Nano* 8 (6), (2014). doi:10.1021/nn500590g. 12
- [88] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density., *Nano letters* (2010). doi:10.1021/nl102661q. 12, 30
- [89] J. Yan, T. Wei, B. Shao, F. Ma, Z. Fan, Electrochemical properties of graphene nanosheet / carbon black composites as electrodes for supercapacitors, *Carbon* 48 (6), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2010.01.014. 12
- [90] L. Cui, X. Lu, D. Chao, H. Liu, Y. Li, C. Wang, Graphene-based composite materials with high dielectric permittivity via an in situ reduction method, *physica status solidi (a)* 208 (2), (2011). doi:10.1002/pssa.201026273. 12
- [91] X. Xiao, P. Liu, J. S. Wang, M. Verbrugge, M. P. Balogh, Vertically aligned graphene electrode for lithium ion battery with high rate capability, *Electrochemistry Communications* 13 (2), (2011). doi:10.1016/j.elecom.2010.12.016. 12
- [92] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, *Electroanalysis* 22 (10), (2010). doi:10.1002/elan.200900571. 12, 29
- [93] J. Russell, P. Král, Configuration-sensitive molecular sensing on doped graphene sheets, *Nano Research* 3 (7), (2010). doi:10.1007/s12274-010-0007-7. 12
- [94] S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, A. A. Balandin, Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene., *Nature materials* 9 (7), (2010). doi:10.1038/nmat2753. 12
- [95] R. Prasher, Materials science. Graphene spreads the heat., *Science (New York, N.Y.)* 328 (5975), (2010). doi:10.1126/science.1188998. 12
- [96] T. Mueller, F. Xia, P. Avouris, Graphene photodetectors for high-speed optical communications, *Nature Photonics* 4 (5), (2010). doi:10.1038/nphoton.2010.40. 12
- [97] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, Graphenes as Potential Material for Electronics, *Chemical Reviews* 107 (3), (2007). doi:10.1021/cr068010r. 12
- [98] N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene: an emerging electronic material., *Advanced Materials* 24 (43), (2012). doi:10.1002/adma.201201482. 12, 14, 151
- [99] R. Won, Photovoltaics: Graphene&silicon solar cells, *Nature Photonics* 4 (7), (2010). doi:10.1038/nphoton.2010.140. 12
- [100] A. Yu, P. Ramesh, X. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet - Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites, *Advanced Materials* 20 (24), (2008). doi:10.1002/adma.200800401. 12
- [101] H. Fukushima, L. T. Drzal, B. P. Rook, M. J. Rich, Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 85 (1), (2006). doi:10.1007/s10973-005-7344-x. 12
- [102] S. Yang, W. Lin, Y. Huang, H. Tien, J. Wang, C. Ma, S. Li, Y. Wang, Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon* 49 (3), (2011). doi:10.1016/j.carbon.2010.10.014. 12
- [103] A. Yu, P. Ramesh, M. Itkis, E. Bekyarova, R. Haddon, Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (21), (2007). doi:10.1021/jp071761s. 12
- [104] J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, *Carbon* 47 (3), (2009). doi:10.1016/j.carbon.2008.12.038. 12
- [105] V. Panwar, J.-O. Park, S.-H. Park, S. Kumar, R. M. Mehra, Electrical, dielectric, and electromagnetic shielding properties of polypropylene-graphite composites, *Journal of Applied Polymer Science* 115 (3), (2010). doi:10.1002/app.29702. 12
- [106] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: a review, *Materials Science and Engineering: B* 119 (2), (2005). doi:10.1016/j.mseb.2005.02.046. 12, 23, 55, 153
- [107] N. Larouche, B. L. Stansfield, Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra, *Carbon* 48 (3), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2009.10.002. 12, 13, 15, 16, 156

- [108] L. Fulcheri, Y. Schwob, G. Flamant, Comparison Between New Carbon Nanostructures Produced by Plasma with Industrial Carbon Black Grades, *Journal de Physique III* 7 (3), (1997). doi:10.1051/jp3:1997137. 13
- [109] A. C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications* 143 (1-2), (2007). doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052. 15, 140, 152, 155, 156
- [110] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 37 (4-6), (2002). doi:10.1016/S0927-796X(02)00005-0. 15, 16, 20, 22, 156
- [111] A. C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *Physical Review B* 64 (7), (2001). doi:10.1103/PhysRevB.64.075414. 15, 16
- [112] T. Noda, M. Inagaki, S. Yamada, Glass-like carbons, *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (4), (1969). doi:10.1016/0022-3093(69)90026-X. 17
- [113] P. K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2-3), (2006). doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.048. 18
- [114] S. Tjong, *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, 1st Edition, (2009). doi:10.1002/9783527626991.ch1. 20
- [115] W. C. Sun, H. J. Li, S. Y. Zhang, Y. Huang, Microstructure of Pyrolytic Carbon Matrix in Carbon/Carbon Composites after Graphitization, *Key Engineering Materials* 336-338, (2007). doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.336-338.1270. 19, 21
- [116] R. Piat, B. Reznik, E. Schnack, D. Gerthsen, Modeling of effective material properties of pyrolytic carbon with different texture degrees by homogenization method, *Composites Science and Technology* 64 (13-14), (2004). doi:10.1016/j.compscitech.2004.02.011. 19, 22
- [117] V. de Pauw, B. Reznik, S. Kälhöfer, D. Gerthsen, Z. Hu, K. Hüttinger, Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor, *Carbon* 41 (1), (2003). doi:10.1016/S0008-6223(02)00272-5. 22
- [118] J.-M. Gebert, B. Reznik, R. Piat, B. Viering, K. Weidenmann, A. Wanner, O. Deutschmann, Elastic constants of high-texture pyrolytic carbon measured by ultrasound phase spectroscopy, *Carbon* 48 (12), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2010.06.002. 22
- [119] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes, *Solid State Communications* 143 (1-2), (2007). doi:10.1016/j.ssc.2007.02.047. 19
- [120] T. Kaspar, *Graphen-abgeleitete Materialien*, PhD Thesis, ETH Zürich (2010). 20, 22, 25
- [121] Z. Czigány, L. Hultman, Interpretation of electron diffraction patterns from amorphous and fullerene-like carbon allotropes, *Ultramicroscopy* 110 (7), (2010). doi:10.1016/j.ultramicro.2010.02.005. 20, 21, 22
- [122] B. Wen, J. Zhao, T. Li, C. Dong, J. Jin, N-diamond from catalysed carbon nanotubes: Synthesis and crystal structure, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (48), (2005). doi:10.1088/0953-8984/17/48/L01. 21
- [123] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Letters* 8 (1), (2008). doi:10.1021/nl071822y. 21, 154, 155, 156
- [124] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chemical Physics Letters* 338 (2-3), (2001). doi:10.1016/S0009-2614(01)00278-0. 22
- [125] M. Endo, Y. A. Kim, T. Takeda, S. H. Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M. Dresselhaus, Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis, *Carbon* 39 (13), (2001). doi:10.1016/S0008-6223(01)00019-7. 22, 24
- [126] S. Wang, X. Huang, Y. He, H. Huang, Y. Wu, L. Hou, X. Liu, T. Yang, J. Zou, B. Huang, Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene, *Carbon* 50 (6), (2012). doi:10.1016/j.carbon.2011.12.063. 22
- [127] K. Spyrou, Novel hybrid materials based on graphene: synthesis and characterization, (2012). 24, 55
- [128] L. Tian, Q. Zhuang, J. Li, Y. Shi, J. Chen, F. Lu, S. Sun, Mechanism of intercalation and deintercalation of lithium ions in graphene nanosheets, *Chinese Science Bulletin* 56 (30), (2011). doi:10.1007/s11434-011-4609-6. 24, 55
- [129] K. Haubner, J. Murawski, P. Olk, L. M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne, The route to functional graphene oxide., *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 11 (10), (2010). doi:10.1002/cphc.201000132. 25, 26, 154
- [130] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets, *Science (New York, N.Y.)* 309 (5738), (2005). doi:10.1126/science.1115311. 26, 27
- [131] N. Domun, H. Hadavinia, T. Zhang, T. Sainsbury, G. H. Liaghat, S. Vahid, Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials - a review of the current status, *Nanoscale* 7 (23), (2015). doi:10.1039/C5NR01354B. 26
- [132] P. Goh, A. Ismail, B. Ng, Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 56, (2014). doi:10.1016/j.compositesa.2013.10.001. 26, 28, 157
- [133] D. Wang, P. C. Song, C. C. Liu, W. Wu, S. S. Fan, Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes., *Nanotechnology* 19 (7), (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/7/075609. 26, 27
- [134] P. D. Bradford, X. Wang, H. Zhao, J.-P. P. Maria, Q. Jia, Y. T. Zhu, A novel approach to fabricate high volume fraction nanocomposites with long aligned carbon nanotubes, *Composites Science and Technology* 70 (13), (2010). doi:10.1016/j.compscitech.2010.07.020. 26, 27, 28, 44, 157, 159
- [135] Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura, K. Naito, Anisotropic carbon nanotube papers fabricated from multiwalled carbon nanotube webs, *Carbon* 49 (7), (2011). doi:10.1016/j.carbon.2011.02.010. 27

- [136] X. Wang, P. D. Bradford, W. Liu, H. Zhao, Y. Inoue, J.-P. Maria, Q. Li, F.-G. Yuan, Y. Zhu, Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching, *Composites Science and Technology* 71 (14), (2011). doi:10.1016/j.compscitech.2011.07.023. 27, 28, 157, 159
- [137] A. Ghemes, Y. Minami, J. Muramatsu, M. Okada, H. Mimura, Y. Inoue, Fabrication and mechanical properties of carbon nanotube yarns spun from ultra-long multi-walled carbon nanotube arrays, *Carbon* 50 (12), (2012). doi:10.1016/j.carbon.2012.05.043. 27
- [138] T. Tsuda, T. Ogasawara, S. Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Nanoscopic observations for evaluating the failure process of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Composites Science and Technology* 88, (2013). doi:10.1016/j.compscitech.2013.08.034. 27, 159
- [139] X. Wang, Q. Jiang, W. Xu, W. Cai, Y. Inoue, Y. Zhu, Effect of carbon nanotube length on thermal, electrical and mechanical properties of CNT/bismaleimide composites, *Carbon* 53, (2013). doi:10.1016/j.carbon.2012.10.041. 27, 28, 157
- [140] T. Tsuda, T. Ogasawara, S. Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Stress transfer efficiency in aligned multi-wall carbon nanotubes sheet / epoxy composites, (2014). doi:10.1016/j.compositesa.2014.07.004. 27, 159
- [141] T. Tsuda, T. Ogasawara, S. Y. Moon, K. Nakamoto, N. Takeda, Y. Shimamura, Y. Inoue, Three dimensional orientation angle distribution counting and calculation for the mechanical properties of aligned carbon nanotube/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 65, (2014). doi:10.1016/j.compositesa.2014.05.009. 27, 157, 159
- [142] B. L. Wardle, D. S. Saito, E. J. García, A. J. Hart, R. Guzmán de Villoria, E. A. Verploegen, Fabrication and Characterization of Ultrahigh-Volume- Fraction Aligned Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Advanced Materials* 20 (14), (2008). doi:10.1002/adma.200800295. 27
- [143] H. Cebeci, R. Guzmán de Villoria, A. J. Hart, B. L. Wardle, Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology, *Composites Science and Technology* 69 (15-16), (2009). doi:10.1016/j.compscitech.2009.08.006. 27
- [144] D. Handlin, I. Y. Stein, R. Guzman de Villoria, H. Cebeci, E. M. Parsons, S. Socrate, S. Scotti, B. L. Wardle, Three-dimensional elastic constitutive relations of aligned carbon nanotube architectures, *Journal of Applied Physics* 114 (22), (2013). doi:10.1063/1.4842117. 27, 28, 157
- [145] Y. Zhou, M. Ghaffari, M. Lin, E. M. Parsons, Y. Liu, B. L. Wardle, Q. Zhang, High volumetric electrochemical performance of ultra-high density aligned carbon nanotube supercapacitors with controlled nanomorphology, *Electrochimica Acta* 111, (2013). doi:10.1016/j.electacta.2013.08.032. 27
- [146] K. Liu, Y. Sun, X. Lin, R. Zhou, J. Wang, S. Fan, K. Jiang, Scratch-resistant, highly conductive, and high-strength carbon nanotube-based composite yarns, *ACS Nano* 4 (10), (2010). doi:10.1021/nn1017318. 28, 157
- [147] Q.-P. Feng, X.-J. Shen, J.-P. Yang, S.-Y. Fu, Y.-W. Mai, K. Friedrich, Synthesis of epoxy composites with high carbon nanotube loading and effects of tubular and wavy morphology on composite strength and modulus, *Polymer* 52 (26), (2011). doi:10.1016/j.polymer.2011.10.049. 28
- [148] F. T. Fisher, R. D. Bradshaw, L. C. Brinson, Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers, *Applied Physics Letters* 80 (24), (2002). doi:10.1063/1.1487900. 28, 157, 159
- [149] K. Parmar, M. Mahmoodi, C. Park, S. S. Park, Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites, *Smart Materials and Structures* 22 (7), (2013). doi:10.1088/0964-1726/22/7/075006. 28, 70, 157, 158, 163, 164
- [150] L. Liu, W. Ma, Z. Zhang, Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications, *Small* 7 (11), (2011). doi:10.1002/smll.201002198. 28, 83
- [151] W. Lu, M. Zu, J.-H. Byun, B.-S. Kim, T.-W. Chou, State of the Art of Carbon Nanotube Fibers: Opportunities and Challenges, *Advanced Materials* 24 (14), (2012). doi:10.1002/adma.201104672. 28
- [152] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, Multifunctional, Ultra-Flyweight, Synergistically Assembled Carbon Aerogels, *Advanced Materials* 25 (18), (2013). doi:10.1002/adma.201204576. 29, 83
- [153] C. Wang, Y. Li, X. He, Y. Ding, Q. Peng, W. Zhao, E. Shi, S. Wu, A. Cao, Cotton-Derived Bulk and Fiber Aerogels Grafted with Nitrogen-Doped Graphene, (2015). doi:10.1039/C5NR00996K. 29
- [154] M. Mecklenburg, A. Schuchardt, Y. K. Mishra, S. Kaps, R. Adelung, A. Lotnyk, L. Kienle, K. Schulte, Aerographite: Ultra Lightweight, Flexible Nanowall, Carbon Microtube Material with Outstanding Mechanical Performance, *Advanced Materials* 24 (26), (2012). doi:10.1002/adma.201200491. 29, 34, 35, 74, 75, 76, 77, 86, 99, 104, 106, 107, 111, 112, 139, 140, 141
- [155] M. Mecklenburg, K. Schulte, D. Mizushima, Patent: Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähige Nanopartikel enthaltenden Polymerkompositen sowie mit dem Verfahren hergestellte Polymerkomposite, DE 10 20 2011 051 871 A1, Patent, (2011). 29, 31, 35, 47, 57, 69, 70, 159, 162
- [156] W. Gong, W. Chen, J. He, Y. Tong, C. Liu, L. Su, B. Gao, H. Yang, Y. Zhang, X. Zhang, Substrate-independent and large-area synthesis of carbon nanotube thin films using ZnO nanorods as template and dopamine as carbon precursor, *Carbon* 83, (2015). doi:10.1016/j.carbon.2014.11.018. 29
- [157] D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Lomas, A. Tuantranont, 3D hollow carbon nanotetrapods synthesized by three-step vapor phase transport, *Carbon* 80, (2014). doi:10.1016/j.carbon.2014.08.071. 29
- [158] Z. Li, Z. Liu, H. Sun, C. Gao, Superstructured Assembly of Nanocarbons: Fullerenes, Nanotubes, and Graphene, (2015). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00102. 29

- [159] H. Tang, P. Gao, Z. Bao, B. Zhou, J. Shen, Y. Mei, G. Wu, Conductive resilient graphene aerogel via magnesiothermic reduction of graphene oxide assemblies, (2015). doi : 10.1007/s12274-014-0672-z. 29, 83
- [160] P. Slobodian, P. Riha, A. Lengalova, P. Saha, Compressive stress-electrical conductivity characteristics of multiwall carbon nanotube networks, *Journal of Materials Science* 46 (9), (2010). doi : 10.1007/s10853-010-5202-0. 29, 83
- [161] J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, D. Y. Nadargi, Silica Aerogel: Synthesis and Applications, *Journal of Nanomaterials* 2010, (2010). doi : 10.1155/2010/409310. 29
- [162] T. A. Schaedler, A. J. Jacobsen, A. Torrents, A. E. Sorensen, J. Lian, J. R. Greer, L. Valdevit, W. B. Carter, Ultralight metallic microlattices, *Science (New York, N.Y.)* 334 (6058), (2011). doi : 10.1126/science.1211649. 29, 83
- [163] Y. Si, J. Yu, X. Tang, J. Ge, B. Ding, Ultralight nanofibre-assembled cellular aerogels with superelasticity and multifunctionality, *Nature Communications* 5, (2014). doi : 10.1038/ncomms6802. 29, 83
- [164] L. Qiu, J. Z. Liu, S. L. Y. Chang, Y. Wu, D. Li, Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths, *Nature communications* 3, (2012). doi : 10.1038/ncomms2251. 29
- [165] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, F. del Monte, Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications, *Chemical Society reviews* 42 (2), (2013). doi : 10.1039/c2cs35353a. 29, 83
- [166] C. Lamprecht, M. Taale, I. Paulowicz, H. Westerhaus, C. Grabosch, A. Schuchardt, M. Mecklenburg, M. Böttner, R. Lucius, K. Schulte, R. Adelung, C. Selhuber-Unkel, A Tunable Scaffold of Microtubular Graphite for 3D Cell Growth, *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (24), (2016). doi : 10.1021/acsami.6b00778. 29, 40, 101
- [167] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, J. R. Dahn, Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (9), (2001). doi : 10.1149/1.1388178. 29
- [168] M. Mecklenburg, K. Schulte, Patent: Carbon nanomaterial, US 2014/0162001 A1, Patent, (2013). 31, 47, 76, 78, 159
- [169] K. T. Prehn, Synthese gerichteter CNTs zur Anwendung in Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen, PhD Thesis, Hamburg University of Technology (TUHH) (2009). 32, 47, 54, 162
- [170] M. Mecklenburg, D. Mizushima, N. Ohtake, W. Bauhofer, B. Fiedler, K. Schulte, On the manufacturing and electrical and mechanical properties of ultra-high wt.% fraction aligned MWCNT and randomly oriented CNT epoxy composites, *Carbon* 91, (2015). doi : 10.1016/j.carbon.2015.04.085. 33, 48, 57, 64, 69, 70, 157, 164
- [171] M. Benoehr, Einfluss von Epoxid-Harzsystemen auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von hoch-gefüllten ausgerichteten CNT-Polymeranankompositen (APNCs), (2011). 33
- [172] A. Schuchardt, From Mechanical Modeling and Functional Applications of Aerographite to a Novel Mechanism of Visco-Elasticity in Micro-Porous Cellular Materials, (2014). 34, 40, 74, 77, 78, 105, 107
- [173] D. Fritsch, Aerographite polymer composites - electrical and mechanical properties, Master Thesis, Hamburg University of Technology (TUHH) (2014). 38, 47, 74, 78, 80, 121
- [174] A. Schuchardt, T. Braniste, Y. K. Mishra, M. Deng, M. Mecklenburg, M. A. Stevens-Kalceff, S. Raevschi, K. Schulte, L. Kienle, R. Adelung, I. Tiginyanu, Three-dimensional Aerographite-GaN hybrid networks: Single step fabrication of porous and mechanically flexible materials for multifunctional applications, *Scientific Reports* 5, (2015). doi : 10.1038/srep08839. 40, 101
- [175] T. Ogasawara, S. Y. Moon, Y. Inoue, Y. Shimamura, Mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites processed using a hot-melt prepreg method, *Composites Science and Technology* 71 (16), (2011). doi : 10.1016/j.compscitech.2011.08.009. 43, 157
- [176] M. Mecklenburg, K. Schulte, Gebrauchsmuster: Kohlenstoffnanomaterial, DE 202012011892.7, Gebrauchsmuster, (2012). 47, 159
- [177] U. Vainio, T. I. W. Schnoor, S. Koyiloth Vayalil, K. Schulte, M. Müller, E. T. Lilleodden, Orientation Distribution of Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (18), (2014). doi : 10.1021/jp501060s. 48, 159
- [178] C. R. C. Oliver, E. S. Polsen, E. R. Meshot, S. Tawfick, S. J. Park, M. Bedewy, A. J. Hart, Statistical analysis of variation in laboratory growth of carbon nanotube forests and recommendations for improved consistency, *ACS Nano* 7 (4), (2013). doi : 10.1021/nn400507y. 48
- [179] E. R. Meshot, E. A. Verploegen, M. Bedewy, S. Tawfick, A. R. Woll, K. S. Green, M. Hromalik, L. J. Koerner, H. T. Philipp, M. W. Tate, S. M. Gruner, A. J. Hart, High-speed in situ X-ray scattering of carbon nanotube film nucleation and self-organization, *ACS Nano* 6, (2012). doi : 10.1021/nm300758f. 48
- [180] E. R. Meshot, A. J. Hart, Abrupt self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth, *Applied Physics Letters* 92 (11), (2008). doi : 10.1063/1.2889497. 48, 162
- [181] X. Feng, S. W. Chee, R. Sharma, K. Liu, X. Xie, Q. Li, S. Fan, K. Jiang, In Situ TEM observation of the gasification and growth of carbon nanotubes using iron catalysts, *Nano Research* 4 (8), (2011). doi : 10.1007/s12274-011-0133-x. 48, 111
- [182] B. Krause, M. Mende, G. Petzold, R. Boldt, P. Pötschke*, Book Chapter 7. Characterization of Dispersability of Industrial Nanotube Materials and their Length Distribution Before and After Melt Processing, in: D. Tasis (Ed.), *Carbon Nanotube-Polymer Composites*, 2013, (2013). doi : 10.1039/9781849736817-00212. 54
- [183] B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke, A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing, *Carbon* 49 (4), (2011). doi : 10.1016/j.carbon.2010.11.042. 54

- [184] C. Viets, Piezoresistive Polymere und Glasfaser-Kunststoff-Verbunde auf Basis von Kohlenstoffnanopartikeln, (2014). 62, 63, 81, 164
- [185] T. C. Theodosiou, D. A. Saravanos, Numerical investigation of mechanisms affecting the piezoresistive properties of CNT-doped polymers using multi-scale models, *Composites Science and Technology* 70 (9), (2010). doi:10.1016/j.compscitech.2010.04.003. 70, 158
- [186] A. Oliva-Avilés, V. Sosa, F. Avilés, Predicting the piezoresistance contribution of carbon nanotubes in a polymer matrix through finite element modeling, *Revista Mexicana de Física* 59, (2013). 70, 157
- [187] X.-W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng, X.-S. Yi, Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (21), (2000). doi:10.1002/1099-0488(20001101)38:21<2739::AID-POLB40>3.0.CO;2-D. 70
- [188] N. Mott, Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 8-10, (1972). doi:10.1016/0022-3093(72)90112-3. 71
- [189] P. Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman, Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites, *Physical Review Letters* 40 (18), (1978). doi:10.1103/PhysRevLett.40.1197. 71
- [190] J. Macutkevicius, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, J. Banyas, A. Celzard, V. Fierro, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla, S. Bellucci, Electrical transport in carbon black-epoxy resin composites at different temperatures, *Journal of Applied Physics* 114 (3), (2013). doi:10.1063/1.4815870. 71
- [191] M. Mohiuddin, Effect of Pressure and Temperature on Electrical Conductivity of CNT-PEEK Composites, (2012). 71
- [192] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites, *Composites Science and Technology* 67 (5), (2007). doi:10.1016/j.compscitech.2006.02.037. 72
- [193] I. Paulowicz, Synthese, Charakterisierung & Anwendungen nanostrukturierter 3D ZnO Netzwerke, (2015). 74, 104
- [194] G. Modi, Zinc oxide tetrapod: a morphology with multifunctional applications, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* (2015). doi:10.1088/2043-6262/6/3/033002. 74
- [195] Y. K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Freitag, M. Claus, S. Wille, A. Kovalev, S. N. Gorb, R. Adelung, Fabrication of Macroscopically Flexible and Highly Porous 3D Semiconductor Networks from Interpenetrating Nanostructures by a Simple Flame Transport Approach, *Particle & Particle Systems Characterization* 30 (9), (2013). doi:10.1002/ppsc.201300197. 74, 104
- [196] Y. K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Wille, O. Lupan, R. Adelung, Versatile Fabrication of Complex Shaped Metal Oxide Nano-Microstructures and Their Interconnected Networks for Multifunctional Applications, *KONA Powder and Particle Journal* 31 (31), (2014). doi:10.14356/kona.2014015. 74, 104
- [197] S. Chandrasekaran, W. V. Liebig, M. Mecklenburg, B. Fiedler, D. Smazna, R. Adelung, K. Schulte, Fracture, failure and compression behaviour of a 3D interconnected carbon aerogel (Aerographite) epoxy composite, *Composites Science and Technology* 122, (2016). doi:10.1016/j.compscitech.2015.11.002. 80
- [198] C. Zhu, T. Y.-j. Han, E. B. Duoss, A. M. Golobic, J. D. Kuntz, C. M. Spadaccini, M. A. Worsley, Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices, *Nature Communications* 6, (2015). doi:10.1038/ncomms7962. 83
- [199] C. Tang, Q. Zhang, M.-q. Zhao, J.-q. Huang, X.-b. Cheng, G.-L. Tian, H.-J. Peng, F. Wei, Nitrogen-Doped Aligned Carbon Nanotube/Graphene Sandwiches: Facile Catalytic Growth on Bifunctional Natural Catalysts and Their Applications as Scaffolds for High-Rate Lithium-Sulfur Batteries, *Advanced Materials* 26 (35), (2014). doi:10.1002/adma.201401243. 83
- [200] Z. Lin, X. Gui, Q. Gan, W. Chen, X. Cheng, M. Liu, Y. Zhu, Y. Yang, A. Cao, Z. Tang, In-Situ Welding Carbon Nanotubes into a Porous Solid with Super-High Compressive Strength and Fatigue Resistance, *Scientific Reports* 5 (November 2014), (2015). doi:10.1038/srep11336. 83
- [201] I. Tiginyanu, L. Ghimpu, J. Gröttrup, V. Postolache, M. Mecklenburg, M. A. Stevens-Kalceff, V. Ursaki, N. Payami, R. Feidenhansl, K. Schulte, R. Adelung, Y. K. Mishra, Strong light scattering and broadband (UV to IR) photoabsorption in stretchable 3D hybrid architectures based on Aerographite decorated by ZnO nanocrystallites, *Scientific Reports* 6 (1), (2016). doi:10.1038/srep32913. 101
- [202] L. J. Gibson, M. Ashby, *Cellular Solids*, 2nd Edition, (1999). 106
- [203] L. Cañado, M. Pimenta, B. Neves, M. Dantas, A. Jorio, Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges, *Physical Review Letters* 93 (24), (2004). doi:10.1103/PhysRevLett.93.247401. 140, 156
- [204] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, A. C. Ferrari, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, *Nano Letters* 9 (4), (2009). arXiv:0810.5358, doi:10.1021/nl8032697. 140, 156
- [205] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L. P. Biro, K. V. Klitzing, J. H. Smet, Raman scattering at pure graphene zigzag edges., *Nano letters* 10 (11), (2010). doi:10.1021/nl102526s. 140, 156
- [206] R. Beams, L. G. Cañado, L. Novotny, Low temperature raman study of the electron coherence length near graphene edges, *Nano letters* 11 (3), (2011). doi:10.1021/nl104134a. 140, 156
- [207] E. Theocharous, C. J. Chunnillal, R. Mole, D. Gibbs, N. Fox, N. Shang, G. Howlett, B. Jensen, R. Taylor, J. R. Reveles, O. B. Harris, N. Ahmed, The partial space qualification of a vertically aligned carbon nanotube coating on aluminium substrates for EO applications, *Optics Express* 22 (6), (2014). doi:10.1364/OE.22.007290. 148, 149
- [208] J. Huang, C. Liu, Y. Zhu, S. Masala, E. Alarousu, Y. Han, A. Fratolocchi, Harnessing structural darkness in the visible and infrared wavelengths for a new source of light, *Nature Nanotechnology* 11 (1), (2015). doi:10.1038/nnano.2015.228. 148

- [209] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano letters* 10 (3), (2010). doi:10.1021/nl904286r. 152, 153, 154
- [210] A. M. Rao, Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, *Science* 275 (5297), (1997). doi:10.1126/science.275.5297.187. 153
- [211] A. Li-Pook-Than, J. Lefebvre, P. Finnie, Phases of Carbon Nanotube Growth and Population Evolution from in Situ Raman Spectroscopy during Chemical Vapor Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (25), (2010). doi:10.1021/jp912056x. 155
- [212] M. Lucchese, F. Stavale, E. M. Ferreira, C. Vilani, M. Moutinho, R. B. Capaz, C. Achete, A. Jorio, Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene, *Carbon* 48 (5), (2010). doi:10.1016/j.carbon.2009.12.057. 155
- [213] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Letters* 11 (8), (2011). doi:10.1021/nl201432g. 155, 156
- [214] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 9 (11), (2007). doi:10.1039/b613962k. 156
- [215] Q. Cheng, J. Bao, J. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, High Mechanical Performance Composite Conductor: Multi-Walled Carbon Nanotube Sheet/Bismaleimide Nanocomposites, *Advanced Functional Materials* 19 (20), (2009). doi:10.1002/adfm.200900663. 157
- [216] T. H. Nam, K. Goto, H. Nakayama, K. Oshima, V. Premalal, Y. Shimamura, Y. Inoue, K. Naito, S. Kobayashi, Effects of stretching on mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 64, (2014). doi:10.1016/j.compositesa.2014.05.013. 157
- [217] S. U. Khan, J. R. Pothnis, J.-K. Kim, Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49, (2013). doi:10.1016/j.compositesa.2013.01.015. 157
- [218] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moissala, M. Motta, P. Cuniff, M. Sennett, A. Windle, High-Performance Carbon Nanotube Fiber, *Science* 318 (5858), (2007). doi:10.1126/science.1147635. 158
- [219] M. S. Kang, M. K. Shin, Y. A. Ismail, S. R. Shin, S. I. S. J. Kim, H. Kim, H. Lee, The fabrication of polyaniline/single-walled carbon nanotube fibers containing a highly-oriented filler, *Nanotechnology* 20 (8), (2009). doi:10.1088/0957-4484/20/8/085701. 158
- [220] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga, Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor, *Acta Materialia* 56 (13), (2008). doi:10.1016/j.actamat.2008.02.030. 158
- [221] L. S. Schadler, S. C. Giannaris, P. M. Ajayan, Load transfer in carbon nanotube epoxy composites, *Applied Physics Letters* 73 (26), (1998). doi:10.1063/1.122911. 159
- [222] E. T. Thostenson, T.-W. Chou, On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (5), (2003). doi:10.1088/0022-3727/36/5/323. 159
- [223] M. Bedewy, E. R. Meshot, H. Guo, E. A. Verploegen, W. Lu, A. J. Hart, Collective Mechanism for the Evolution and Self-Termination of Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (48), (2009). doi:10.1021/jp904152v. 162
- [224] V. Shanov, W. Cho, R. Malik, N. Alvarez, M. Haase, B. Ruff, N. Kienzle, T. Ochmann, D. Mast, M. Schulz, CVD growth, characterization and applications of carbon nanostructured materials, *Surface and Coatings Technology* 230, (2013). doi:10.1016/j.surfcoat.2013.06.017. 162
- [225] W. Cho, M. Schulz, V. Shanov, Kinetics of Growing Centimeter Long Carbon Nanotube Arrays, in: *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, (2013). doi:10.5772/50837. 162
- [226] P. Vinten, P. Marshall, T. Quance, J. Lefebvre, P. Finnie, Critical role of gas phase diffusion and high efficiency in vertically aligned carbon nanotube forest growth, *Carbon* 61, (2013). doi:10.1016/j.carbon.2013.04.007. 162
- [227] R. Guzmán de Villoria, S. L. Figueredo, A. J. Hart, S. A. Steiner, A. H. Slocum, B. L. Wardle, High-yield growth of vertically aligned carbon nanotubes on a continuously moving substrate, *Nanotechnology* 20 (40), (2009). doi:10.1088/0957-4484/20/40/405611. 162
- [228] M. Bedewy, A. J. Hart, Mechanical coupling limits the density and quality of self-organized carbon nanotube growth, *Nanoscale* 5 (7), (2013). doi:10.1039/c3nr34067h. 162

6 Anhang A: Aerographit: Synthese, Eigenschaften, hypothetisches Wachstumsmodell

Das folgende Kapitel setzt das Studium des Abschn. 4.3.1 und der Veröffentlichung [154] voraus. Wichtigste wissenschaftliche und technologische Aufgabe ist das Verständnis des Wachstumsmechanismus von Aerographit. In diesem Kapitel werden folgende Inhalte behandelt:

1. Die Vision einer Synthese die ein 'tailored material design' für Graphit ermöglicht.
2. Einführung in ein hypothetisches Wachstumsmodell für die Erklärung der möglichen Strukturvielfalt.
3. Merkmale und Klassifizierung der Kohlenstoffstrukturen.
4. Statistiken zur CVD-Synthese. Ableitung eines CVD-Parameters der bisher die makroskopischen Eigenschaften von AGs am einflussreichsten bestimmt.
5. Betrachtungen zur atomaren Struktur des Graphits und Studien am Interface ZnO zu C. Es wird eine Korrelation von bisherigen Erkenntnissen der TEM-Analysen, den CVD-Statistiken und dem vorläufigen Wachstumsmodell angestrebt.

Rekapitulation zu der bisherigen Einführung: Das Aerographit ist ein 3D-vernetztes graphitisches Material, das auf einer Abscheidung von Graphit auf Templaten aus Zinkoxid via CVD basiert. Bis zum Jahr 2010 waren Metalloxide für die Abscheidung von Graphit via CVD-Prozesse unbekannt. Mit der Synthese ist eine umfangreiche Anpassung der Struktur möglich. Das resultierende Material wurde 2012 unter dem Namen "Aerographit" eingeführt; vgl. [154].

Weder die Entwicklung der Synthese noch die Erforschung der Materialeigenschaften sind abgeschlossen. Es sind bisher drei Hauptvarianten des Aerographits identifiziert. Diese unterscheiden sich grundlegend hinsichtlich der Struktur der graphischen Wände und/oder Füllungen. Die drei Varianten werden ausschließlich über den CVD-Prozess eingestellt. Das Prinzip der Entfernung des Templats ist die chemische Reduktion von ZnO zu metallischem Zink. Zink geht, während der Abscheidung von Graphit, in die Gasphase über und wird über einen Gasstrom abtransportiert (Nachweise vorhanden). Das Prinzip ist übertragbar auf andere Metalloxide, die eine niedrige Aktivierungsenergie für eine chemische Reduktion und einen geringen Siedepunkt der Metallkomponente besitzen; vgl. z.B. SnO⁵⁸. Die Reduktion findet unter dem Einfluss von Wasserstoff und den Cracking-Produkten eines Lösemittels (Toluol) statt. Bisher scheint die Rate der Kohlenstoffzufuhr im CVD-Prozess der einflussreichste Parameter zur Einstellung der Graphitstruktur und Dichte zu sein. Das Lösemittel stellt Kohlenstoff für die Nukleation von Graphit zur Verfügung. Wasserstoff beeinflusst nach bisheriger Vorstellung vorwiegend die Freisetzungsrates von Nukleationspartikeln und/oder Stärke von metallischen Zwischenphasen auf den Oberflächen der soliden Metalloxide. In der Tabelle 6.1 sind offene Arbeitspunkte zur Synthese und resultierendem Material zusammengefasst.

⁵⁸ $T_{Siede} < 1000$ °C: Zn, Mg; $T_{Siede} < 2500$ °C: Ba, Sn, Al

Tabelle 6.1: Übersicht über die CVD-Synthese, die Varianten und Eigenschaften von Aerographiten. Die Tabelle rekapituliert die bisher gegebene Einführung im Hauptteil; vgl. Abschn. 4.3.1. Die offenen Arbeitspunkte erklären sich nach dem Studium des folgenden Kapitels.

Aspekt/Eigenschaft	Stand Erkenntnis in den Jahren 2010-2016	offene Arbeiten
CVD-Synthese		
Merkmale	CVD auf Metalloxiden; in situ Entfernung Templat	
Templatabbau	Reduktion ZnO zu Zn → Zn in Gasphase	zeitlicher Ablauf
chemisch aktiv	Wasserstoff H ₂ + Cracking Produkte Kohlenstoff-Precursor (CxHy)	
Wahl Variante AG	Toulol-Einspritzrate + H ₂ Konzentration	Normierung auf Geometrie bzw. m/A
Metalloxide	ZnO, SnO; μm-Tetrapoden(normal), div. Geometrien	Erhöhung A/m: Vernetzungsdichte
max. Volumina	V~ 2 cm ³ (tetrapodisches ZnO ρ= 0,3 g/cm ³) V> 10 cm ³ (ZnO aus Ethanol/N ₂ -Synthese)	
unbekannt	zeitlicher Ablauf/Orte: Abbau ZnO, Abscheidung Graphit Klärung ob Interphase Zn existent Varianten versus zeitlicher Nukleationskinetik	kontinuierliche Erfassung aller Stadien
Aerographit		
Varianten	Spektrum Dichten: ρ~0,18-28 mg/cm ³ (via CVD, ZnO: const.)	Min./Max.
1) HF-AG	ρ~ 0,1-1 mg/cm ³ : offenes Netzwerk aus Bändern; keine Füllung	Nachgraphitisierbarkeit klären
2) CS-AG	ρ~ 1-10 mg/cm ³ : geschlossene Graphithüllen; keine Füllung	Graphitisierung erhöhen
3) CS-F-AG	ρ> 10 mg/cm ³ : geschlossene Graphithüllen + innere Füllungen	Charakterisierung ausbauen
HC-AG	Honeycomb-AG; Innen: HF-AG; Außen: CS-AG (via Templat)	Charakterisierung ausbauen
Wandstärken Hüllen	d- 10-40 nm (ca. für CS-AG ρ~ 1-4 mg/cm ³)	systematische Reihe d vs ρ
elektr. Leitfähigkeiten	σ~ 0,1-40 S/m f(ρ, Variante, Kompression) z.B. σ=1,3-1,5 S/m für ρ= 4,3-5,2 mg/cm ³ (CS-AGs unkompr.)	systematische Reihe σ vs ρ
E-Moduln	Variabel als f(ρ/Variante) z.B. HF-AG ρ= 0,18 mg/cm ³ E= 15 kPa (Zug) z.B. CS-AG ρ= 2 mg/cm ³ E= 1,8 kPa (Druck) z.B. CS-AG ρ= 4 mg/cm ³ E= 5 kPa (Druck)	systematische Reihe E vs ρ
Zugfestigkeit	größtenteils unbekannt z.B. HF-AG 0,18 mg/cm ³ UTS= 1 kPa (Zug)	systematische Reihe UTS vs ρ
spez. Oberflächen	m/A~ 400 m ² /g (bisher max. >1000 m ² /g BET Strasbourg)	
qualitative Beschreibung	mechanisch: flexibel, viskoelastisch (HF-AGs, CS-AG <4 g/cm ³) bis steif, elastisch (CS-AGs ρ>4-8 g/cm ³) spröde, steif (CS-F-AGs > 10 g/cm ³) /	
Eigenschaft je Variante	optisch: tief schwarz (ρ< 1 mg/cm ³), dunkel grau (ρ~ 2-4 mg/cm ³), metallisch/graphitisch (ρ> 6 mg/cm ³)	
AG-PNCs		
Matrix	Epoxid, PUR	
el. Leitfähigkeit	z.B. CS-AG: 0,6 S/m @ 0,2 wt.%, CS-AG 2,7 S/m @ 0,4 wt.%	min./max, Reihe σ versus Φ, Nutzung HF-AGs
E-Modul / UTS	E ~ Matrix, UTS ~ Matrix	
K _{IC}	bis 1,8 MPam ^{1/2} bei (vgl. S. Chandrasekaran 2015)	

Ausschluss der abschließenden Richtigkeit:

Alle folgend gegebenen Kennwerte und auch Anweisungen können bei erfolgreicher Weiterführung der Forschung rasch überholt sein. Es besteht das Risiko, dass die hier gemachten Hypothesen falsifiziert werden. Dennoch müssen bisherige Beobachtungen und Erkenntnisse zusammengefasst werden, um eine nahtlose Fortsetzung der Forschung zu ermöglichen. Die Literatur bietet kaum Ansätze für die Aufklärung des Wachstumsmechanismus von Aerographit. Es werden Experimente und Analysen vorgeschlagen, um die hier aufgezeigten Hypothesen zu verifizieren oder zu falsifizieren.

- Science is sharing. Science is being curious. Science is learning from mistakes. -

6.0.1 Motivation: Fortsetzung der Forschung an dem Aerographit

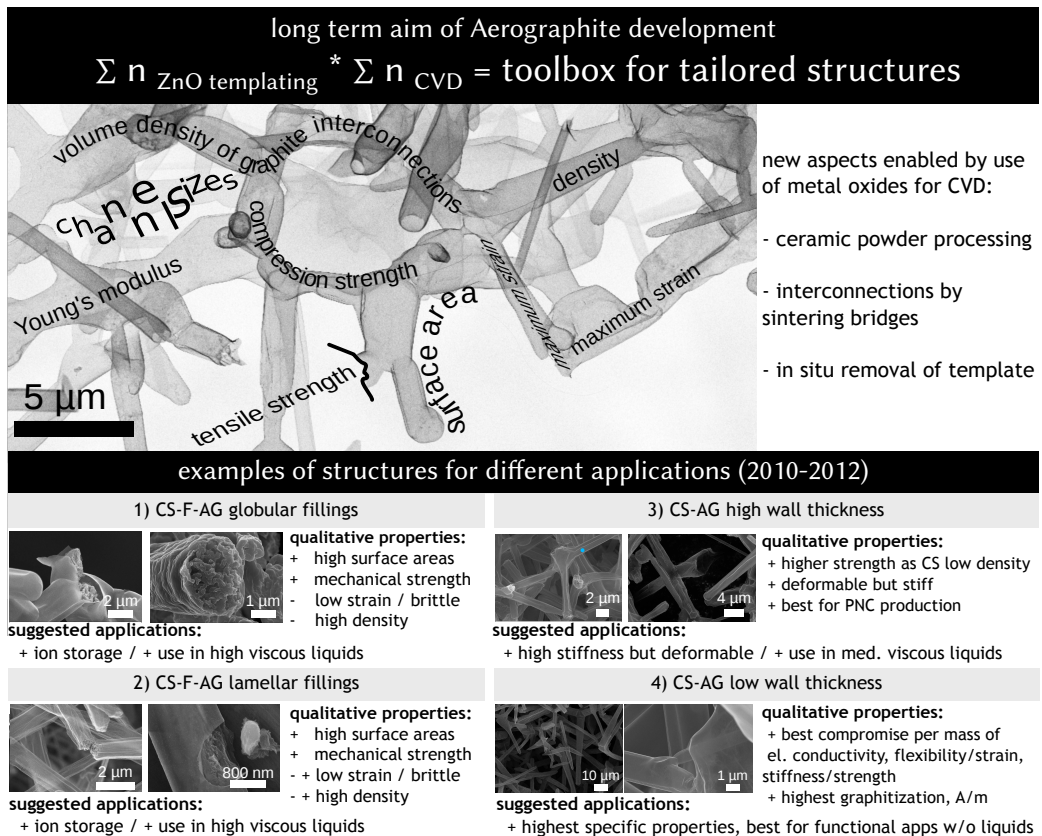


Abb. 6.1: Vision zu der im Jahr 2010 entdeckten Synthese. Durch die Möglichkeit Metalloxide für CVD-Graphite zu nutzen, ergibt sich eine bisher nicht gegebene Möglichkeit eine innere Strukturierung von Graphit vorzunehmen. Via der CVD-Parameter kann die Struktur der inneren Graphithüllen und/oder Füllungen beeinflusst werden. Der Zugriff auf das Metalloxid ZnO ermöglicht es vielfältige Partikelgeometrien für die Vorgabe einer Netzwerktopologie zu nutzen. Keramische Pulver können versintert werden, um später kovalente Verbindungen zwischen graphitischen Elementen des Aerographits zu erzeugen.

Die Arbeiten der Jahre 2010-2015 teilen sich in drei Interessensbereiche auf:

- a) Unmittelbare Nutzung als Füllstoff für PNCs. Evaluation der Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen der Elektroden für Batterien, Brennstoffzellen oder Kondensatoren, als Substrat für optisch aktive Partikel (z.B. GaN, ZnO [174, 201]) oder als Substrat für biologische Anwendungen wie z.B. Zellwachstum [166].

- b) Technische Weiterentwicklung u. Stabilisierung der Synthesen ZnO und CVD sowie Einführung neuer Varianten.
- c) Wissenschaftliche Analysen zur Identifikation des Wachstumsmechanismus.

Der Bereich c) ist von höchster Bedeutung: Es sind keine technologischen Sprünge in a) und b) ohne Identifikation der ablaufenden Mechanismen zu erwarten. Die durch die Partikelsynthesen und die CVD-Prozesse gegebene Möglichkeit zur Optimierung von Strukturen ist nur ansatzweise ausgeschöpft. Die Abb. 6.1 verdeutlicht die Vision: Die Synthese ist so zu durchdringen und zu beherrschen, dass sie als ein "Werkzeug" für 'tailored nano-carbons' dienen kann. Dieses Kapitel soll folgende Zwecke erfüllen:

- Anleitung zur Synthese des Materials in *allen bisher bekannten Varianten* für die Forschung in Anwendungen und für die Forschung über den Wachstumsmechanismus.
- Zusammenfassung bisheriger CVD-Parameter. Adressierung kritischer Punkte, die bisher reinere (Residuen ZnO), homogenere (Geometrie) und strukturell (Graphitisierung) bessere AGs behindert haben.
- Sammlung von Indizien und Erklärung von Hypothesen, die zur Aufdeckung des Wachstumsmechanismus beitragen können.

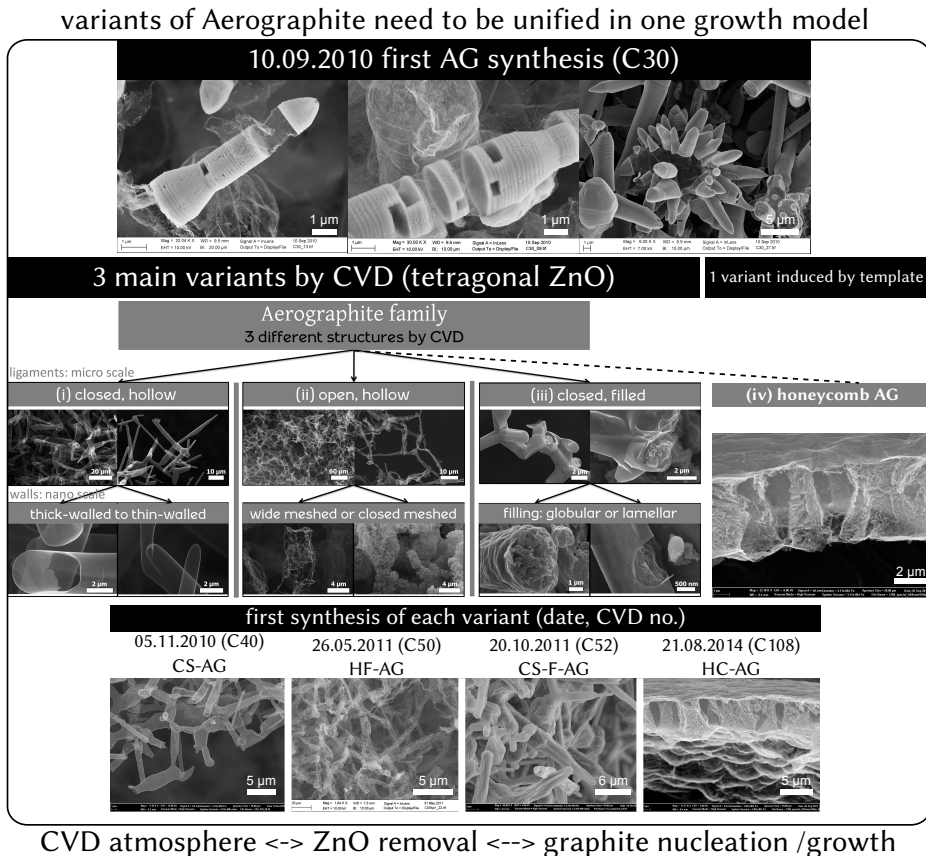


Abb. 6.2: SEM-Aufnahmen* erster Vorstufen des Aerographits (CVD-Prozess "C30"). Es sind teilweise Graphithüllen auf den ZnO-Templaten zu beobachten (Sept. 2010). In den Jahren 2010-2016 wurde entdeckt, dass über die Beeinflussung der atmosphärischen Bedingungen im CVD-Prozess verschiedene Varianten erzeugt werden können. Hier sind die bisher drei identifizierten Hauptvarianten (HF-AG, CS-AG, CS-F-AG) gezeigt. Die Varianten besitzen eine differierende Struktur der graphitischen Wände und/oder Füllungen. Eine vierte Variante (HC-AG) wird nicht durch den CVD-Prozess, sondern durch die Struktur des Templates bestimmt. Für jede Variante sind die jeweils ersten SEM-Beobachtungen gezeigt. *teils Schärfe/Kontrast für Druck modifiziert

Ein Wachstumsmodell muss zwingend die gegebene Strukturvielfalt, die via veränderter CVD-Prozessführungen

möglich ist, erklären können. In Abb. 6.2 sind SEM-Aufnahmen der jeweils ersten Beobachtung jeder der bisher bekannten Varianten gezeigt. Durch Abbau des Templates und zeitgleicher Nukleation ist eine Vielzahl von Teilprozessen anzunehmen. Die Aufdeckung dieser ist für die Grundlagenwissenschaft wichtig. Technologisch ist das Verständnis Voraussetzung, um die Synthese zu verbessern und die Materialeigenschaften zu steigern. Die Arbeiten in den Jahren 2010-2015 können hier nur erste Ansätze liefern.

6.0.2 Einflussparameter auf die Struktur des Aerographits

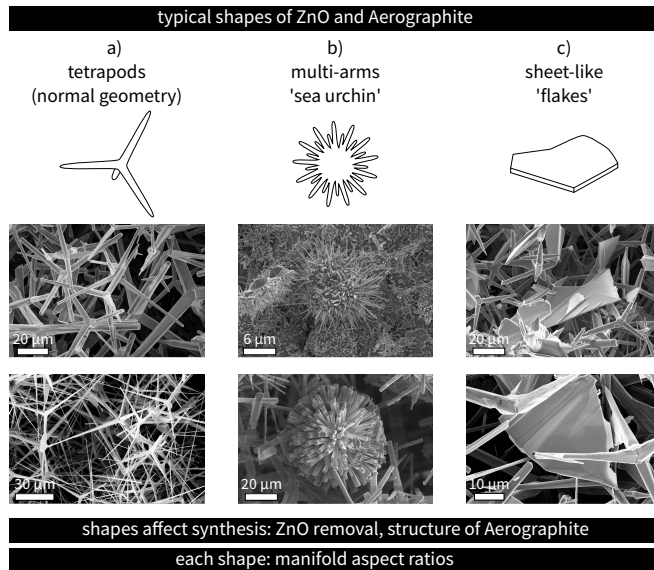


Abb. 6.3: Klassifikation der Geometrien bisher typischer ZnO-Partikel. a) Tetrapoden stellen die meist genutzte und angestrebte Geometrie dar. b) Multi-armige ZnO-Partikel ('sea-urchins') treten oftmals im ZnO-Templat als unerwünschte Geometrie auf. c) Flächige ZnO-Partikel treten teils in ZnO-Synthesen nach dem Jahr 2012 auf (neues Verfahren CAU für stark erhöhte Produktionsraten). Nach bisherigem Stand der Erkenntnis kann die Geometrie der Template (A/m , Krümmungen, Korngrenzen) die Graphitabscheidung beeinflussen. Das heißt, dass z.B. kompakte Partikel und viele Korngrenzen innere Füllungen begünstigen.

In den Jahren 2010-2016 war eine große Variation der ZnO-Geometrien gegeben. Die Geometrie der Template bestimmt nicht nur die Topologie des Netzwerkes, sondern hat auch Einfluss auf die Ausprägung von Graphitwänden und/oder Füllungen. Aktuell wird vermutet, dass die lokalen Krümmungen, spezifischen Oberflächen A/m und die Anzahl der Korngrenzen die Nukleation und das Wachstum von Kohlenstoff beeinflussen. Dieses wird später weiter erläutert. Bisherige Geometrien von ZnO-Partikeln werden in der Abb. 6.3 klassifiziert. Die Synthese des ZnO-Templats ist bisher nur in begrenztem Maße hinsichtlich der Aspektverhältnisse, der Partikelformen und der Vernetzungsdichten reproduzierbar. Für konstante Materialkennwerte, wie z.B. E-Moduln und elektr. Leitfähigkeiten, sind die bisherigen Schwankungen zu überwinden. Bisher wird die äußere Steifigkeit und Festigkeit der AGs primär durch die Wandstärken via des CVD-Prozesses variiert; vgl. Abschn. 6.3.1.

Möchte man schnell und einfach die Kennwerte von AGs steigern, ist unmittelbar die Einführung einer $\mu\text{m}/\text{nm}$ -Hierarchie für die ZnO-Template anzustreben. Im Jahr 2013 wurden in Vorversuchen bereits nm-skalierte ZnO-Partikel zu nm-skaliertem AG umgewandelt. Bis zum Jahr 2016 sind jedoch keine Template und AGs im cm^3 -Maßstab von nano-skaliertem ZnO oder hierarchische $\mu\text{m}/\text{nm}$ -Strukturen verfügbar geworden.

Bisherige AGs basieren auf tetrapodischen ZnOs-Partikeln, die zu Netzwerken von Dichten von $\rho \approx 0,3 \text{ g/cm}^3$ gepresst und gesintert wurden. Diese Dichte führt aktuell zu den qualitativ besten AGs. Bei aktuellen CVD-Parametern führen niedrigere Templat-Dichten vermehrt zum Kollaps der AGs ($\rho_{\text{ZnO}} < 0,1 \text{ g/cm}^3$). Höhere Templat-

Dichten ($\rho_{ZnO} > 0,5 \text{ g/cm}$) führen vermehrt zu Residuen von ZnO nach dem CVD-Prozess.

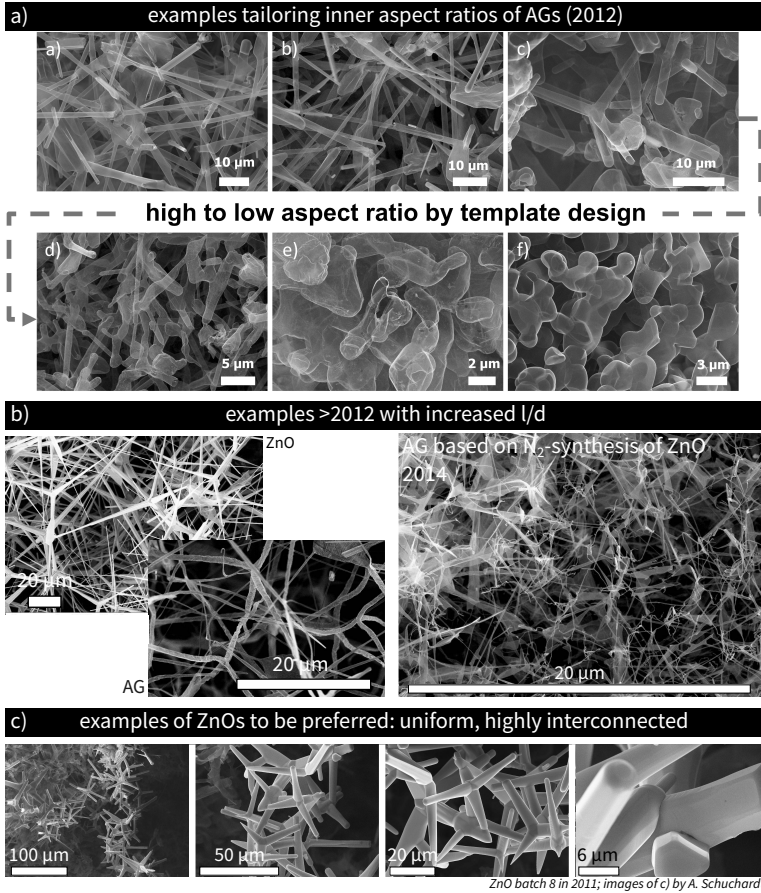


Abb. 6.4: SEM-Aufnahmen* zur Variation der Aspektverhältnisse der inneren Baeuelemente des Aerographits. Die Entwicklung der ZnO-Synthese bestimmt die mögliche Geometrie. a) SEM-Aufnahmen der in 2012 bereits (jedoch nicht vollständig reproduzierbaren) Variationsbreite von l/d von AGs; vgl. [154]. b) In neueren Synthesen nach 2012 konnten teilweise gesteigerte Aspektverhältnisse erreicht werden. c) Beispiele von ZnOs mit homogenen Geometrien und Größen sowie hoher Vernetzungsdichte. Typische ZnOs weisen bisher Aspektverhältnisse auf, wie Sie in den drei SEM-Aufnahmen a_b) -a_d) gezeigt sind. Künftig sind ZnO-Template, wie in c) gezeigt, reproduzierbarer zu machen. * Kontrast für Druck modifiziert

Es können bisher keine finalen Aussagen zu den bevorzugten Orten des ZnO-Abbaus gemacht werden. Künftig sind TEM-Studien zu präferierten kristallographischen Orientierungen zu intensivieren. Die Abb. 6.5 fasst rein empirisch den Abbau von ZnO im CVD-Prozess nach bisheriger Beobachtungshäufigkeit ein. Über alle Synthesen der Jahre 2010-2016 gemittelt, lässt sich eine Tendenz finden, dass der ZnO-Abbau bevorzugt an Korngrenzen zu initiieren scheint. Von den Armen der typische Tetrapoden ist bekannt, dass sie monokristallin sind; vgl. [195, 196, 193]. Die Abb. 7.13 des Anhangs zeigt bevorzugte Orte des ZnO-Abbaus entlang eines einzelnen Tetrapoden-Arms. Im Hinblick auf die Templat-Partikel ergeben sich für die CVD-Prozesse des AGs folgende Arbeitsinhalte:

- *CVD, Kohlenstoffzufuhr und Wachstumsmodell:* Der in dieser Arbeit identifizierte Parameter der Kohlenstoffzufuhr rate bezieht sich bisher ausschließlich auf die Massen ZnO je Prozess. Es ist davon auszugehen, dass dieser Faktor für genauere Einstellungen der Dicken der Graphitwände auch auf die spezifischen Oberflächen zu beziehen ist. Diese Normierung konnte hier nicht durchgeführt werden. Die Homogenität ist zu verbessern. Die Geometrie der ZnOs muss genauer erfasst werden (SEM + BET).

- *Reproduzierbarkeit und Güte makroskopischer Eigenschaften des AGs*: Die die Geometrie der Template beeinflusst rein geometrisch über die Vorgabe der Netzwerkstruktur die elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Es ist die Stabilisierung der ZnO-Synthese anzustreben.

Bisherige mechanische und elektrische Eigenschaften von AGs basieren auf der Nutzung von ZnO-Netzwerken, deren typischen Tetrapoden eine Armlänge von ca. $l_{\text{arms}} = 1\text{-}40\ \mu\text{m}$ besitzen.

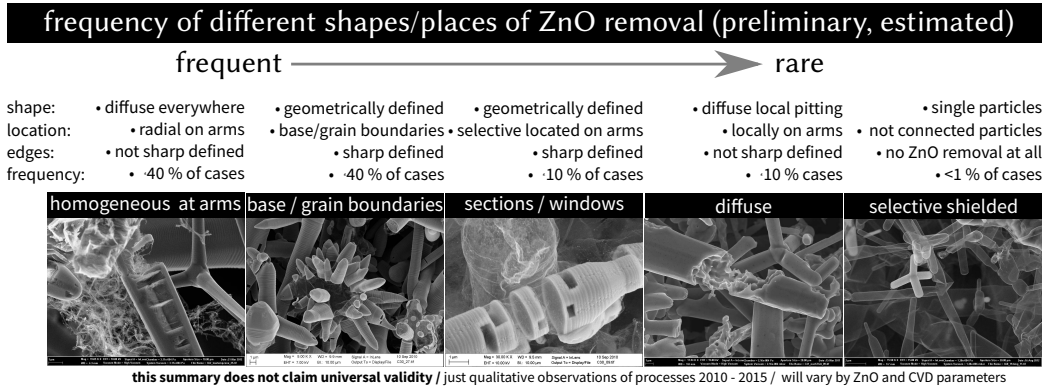


Abb. 6.5: Präferierte Orte des beginnenden Abbaus von ZnO im CVD-Prozess lassen sich bisher nicht eindeutig bestimmen. Die Abbildung versucht beobachtete Orte und geometrische Ausprägungen grob nach der bisherigen Beobachtungshäufigkeit zu ordnen.

6.1 Mechanische Charakterisierungen in 2010-2016

Für AG-PNCs sind CS-AGs mittlerer und hoher Dichte genutzt worden. Besonders AGs mit Dichten um $\rho \approx 4\text{-}8\ \text{mg}/\text{cm}^3$ sind für eine Polymerinfiltration geeignet. Sie wurden aufgrund der noch gegebenen Schwankungen individuell vor Nutzung charakterisiert; vgl. Abschn. 4.3.1. AGs anderer Dichten wurden hier nicht untersucht. Die mechanische und elektrische Charakterisierung sind Inhalte der Dissertationsschrift von A. SCHUCHARDT [172] und angrenzenden Arbeiten im EU Projekt "Graphene Flagship".

Die Dissertationsschrift von A. SCHUCHARDT [172] (2015) charakterisiert auch AGs von geringeren Dichten. In der Arbeit wird ein Ansatz zur analytischen Beschreibung des mechanischen Kraft-Verformungsverhaltens von CS-AG eingeführt; vgl. [172]. Die quantitative Erfassung von Kräften und Verformungen an einer einzelnen AG-Tetrapode (in situ SEM, Verformung via Cantilever) ermöglicht es, das makroskopische Verhalten ganzer Netzwerke nachzubilden. Wichtig hierbei ist die Beobachtung, dass sich die tetrapodischen Elemente des AGs vorwiegend an der Basis verformen bzw. abknicken. Eine Biegung der Arme selbst ist bei geringen Verformungen von geringem Einfluss. AGs lassen sich mit dem Modell aus [172] mit einer Ersatzschaltung aus periodisch angeordneten Feder/Drehmoment-Elementen beschreiben.⁵⁹

Für künftige wissenschaftliche Fragestellungen sind vor allem AGs sehr niedriger Dichten (insbesondere $\rho < 1\ \text{mg}/\text{cm}^3$) von hohem Interesse: Bei geringen Dichten (dünne Wände, geringe elastische Rückstellkräfte) wird zunehmend ein Einfluss adhäsiver Van-der-Waals-Kräfte auf das makroskopische Verformungsverhalten erwartet. Ziel sollte es sein eine Korrelation der Wandstärken und der Ausprägung des viskoelastischen Verhaltens vorzunehmen. Hierbei kann auch die Variation der Temperatur (Aktivierungsenergie für Überwindung Van-der-Waals-Kräfte) wichtige Hinweise geben. Als unmittelbar offene Arbeiten für die Strukturmechanik verbleiben folgende Punkte:

⁵⁹Das Modell von A. SCHUCHARDT [172] wird in Kooperationen analytisch und numerisch weiter verfolgt (EU-Flagship, PROF. N. PUGNO, Univ. Trento).

- Variation der Dichten des AGs: Variation Templat-Dichte ρ_{ZnO} ($d_{\text{AG-Wände}} = \text{const.}$) oder der Wandstärken $d_{\text{AG-Wände}}$ ($\rho_{\text{ZnO}} = \text{const.}$).
- Variation Topologie der Netzwerke via ZnO: Einfluss Geometrien; Einfluss Vernetzungsdichte; Einfluss Aspektverhältnis; Einfluss Größen.
- Ausarbeitung der Verhältnisse der Zug-Steifigkeiten versus Kompressions-Steifigkeiten für beide obige Variationen; vgl. Abb. 6.6. Ziel muss die Korrelation zu den Modellen der 'Cellular Solids' von ASHBY & GIBSON [202] sein.
- Untersuchungen zum zyklische Verformungsverhalten: Bisher wurden keine AGs bis zur Ermüdung zyklisch belastet. Die Degradation von E und UTS sind zu untersuchen. Insbesondere ist die Frage zu klären, ob - bei niedriger Zyklenzahl - auch in AGs der CS-AG Variante ein 'self-stiffening'-Effekt, wie in HF-AGs beobachtet, auftritt; vgl. [154]. Bisher wird bei HF-AGs eine Ausrichtung der Kohlenstoffbänder und Wechselwirkung (Van-der-Waals-Kräfte und/oder Verschlaufung) vermutet.

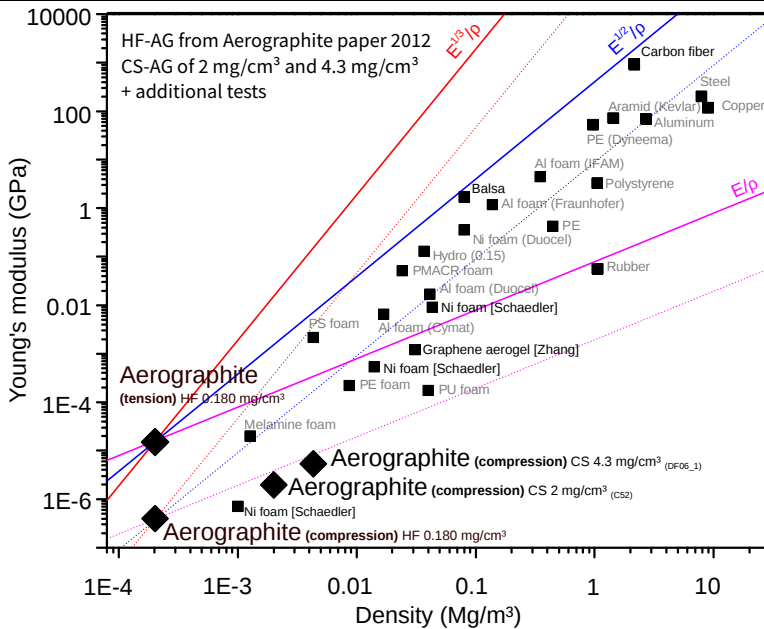
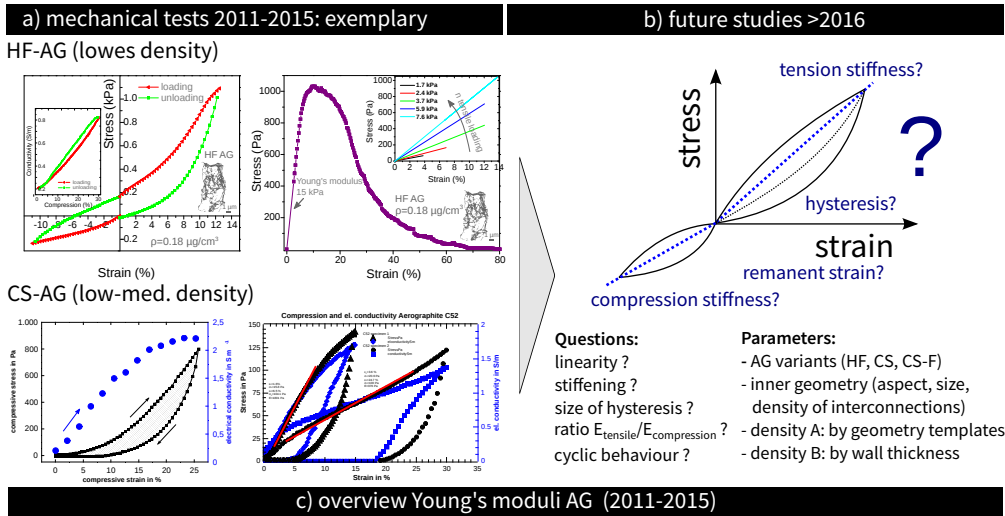


Abb. 6.6: Zusammenfassung offener Fragen zu den mechanischen Eigenschaften von AGs. a) Exemplarische elektr./mech. Charakterisierungen der Varianten: HF-AG, CS-AG. Die Daten finden sich in der Dissertation [172]. b) Schematisches Spannung-Dehnungsdiagramm zur Visualisierung offener Fragestellungen. c) E-Moduln verschiedener Materialien gegenüber ihrer Dichte. Im Diagramm sind exemplarisch die folgenden vier AGs gezeigt: HF-AG ($\rho = 0,18 \text{ mg/cm}^3$, Zug, [154]), 2x CS-AGs ($\rho \approx 2 \text{ mg/cm}^3$, $E = 1,8 \text{ kPa}$, Druck, C52), 1x CS-AG ($\rho \approx 4 \text{ mg/cm}^3$, $E = 5 \text{ kPa}$, CD06-1, Druck).

6.2 Ein hypothetisches Wachstumsmodell

Die Aufklärung des Wachstumsmechanismus des Aero-graphits ist wissenschaftlich eine langfristige Aufgabe. Durch die Abscheidung von Graphit und zeitgleicher Entfernung des Metalloxids ergibt sich eine hohe Komplexität. Die bisherige Literatur bietet keine Hilfestellung zur Aufklärung. Erstaunlich ist, dass trotz sich bildender Graphitumhüllungen es möglich ist das Substrat zu entfernen. Eine große Auswahl an Strukturen, die sehr unterschiedliche⁶⁰ makroskopische Eigenschaften aufweisen können, sind mit nur einem einzigen CVD-Prozess synthetisierbar.

Als Basis für das hier folgende temporäre Wachstumsmodell dienen die Erkenntnisse aus: CVD-Statistiken (2010–2015), Variationen von ZnO- und SnO-Templaten (2010-2013) und die Beobachtungen bei unterbrochenen Synthesen. Zudem wurden bisher verfügbare Analysen via TEM, XRD und Massenspektroskopie (TUHH, CAU, externe Partner) herangezogen. Das bisherige Modell basiert auf einer Vielzahl von sich gegenseitig beeinflussenden Unterprozessen. Das Modell wird daher zunächst grob eingeführt, um einen Überblick zu geben. Die mutmaßlichen Teilmechanismen werden anschließend mit Beobachtungen dokumentiert und erläutert.

6.2.1 Einführung Stufe 1: Übersicht gesamtes Modell

Einführung Teilhypothese 1: Nukleierende und destruktive Partikel: Die Abb. 6.7 zeigt alle bisher anzunehmenden Teilprozesse in einer schematischen Zeichnung. Es wird von nukleierenden und destruktiven Teilprozessen während der Entstehung von Aero-graphit ausgegangen. In allen Teilprozessen wird Partikeln eine tragende Rolle zugewiesen. Grundannahme ist, dass sich alle bekannten Varianten des AGs auf Abscheidung durch nukleierende Partikel, die sich im CVD-Prozess bilden, zurückführen lassen. Diese Partikel sind daher bisher unbekannt. Prinzipiell können es Partikel aus ZnO, Zn oder ZnO/Zn-core-shells sein; vgl. TEM-Studien Abb. 6.33-6.36. Als Quelle der Partikel werden die Oberflächen der massiven ZnO-Oberflächen vermutet. Aufgrund bisheriger Beobachtungen muss davon ausgegangen werden, dass sich eine flächige und kohärent zusammenhängende Graphitschicht aus einzelnen Kohlenstoff-Filamenten (folgend "C-Filamente") bilden kann; vgl. Abb. 6.10. Dieses widerspricht bisherigem Literaturwissen bzw. ist dort nicht dokumentiert. Insbesondere durch das Studium des "Übergangsbereiches" zwischen den Varianten HF-AG und CS-AG konnten umfangreiche Beobachtungen hierzu gemacht werden. Die HF-AG Variante besitzt eine offenwandige, bandartige Struktur und die CS-AG Variante eine geschlossene Struktur, die eindeutig graphitisch ist; vgl. SEM-Aufnahmen in Abb. 7.14, CVD-Statistik in Abb. 6.26. Auch andere Beobachtungen stützen diese These; vgl. abgebrochene Synthesen für CS-AGs, Nutzung nicht-tetrapodischer ZnO-Template, Synthese des HC-AGs. Alle bisherigen Analysen via XRD u. SAEDs deuten darauf hin, dass über die Prozesszeit eine Triebkraft zur Ausheilung des Kohlenstoffes besteht. Die Tendenz zur Strukturausheilung bezieht sich auf die Geometrie (Vereinigung zu geschlossenen Hüllen u. Oberflächenminimierung) und auf die atomare Ordnung (Graphitisierung, 'fringes').

Bisherige Beobachtungen sprechen dafür, dass frei gesetzte Partikel im Prozess neben einer nukleierenden Wirkung teilweise auch destruktiv wirken können. So können stets Partikel beobachtet werden, die geschlossene Graphitschichten zerschneiden, wenn sie dort eingeschlossen werden; vgl. Abb. 6.11. Zusammenfassend werden Partikeln (ZnO, Zn oder ZnO/Zn core-shells) folgende Funktionen in der Entstehung des AGs zugeschrieben:

- Entstehung von Graphitschichten durch den Mechanismus 'knitting & merging'. Eine großflächige Nukleation kann z.z nicht endgültig für alle(!) CVD-Bedingungen ausgeschlossen werden; vgl. z.B. Abb. 6.33.
- Unterstützung des ZnO-Abbaus (Reduktion via H_2 , C_xH_y zu Zn + Verdampfen) durch Verteilung/Oberflächenvergrößerung des massiven ZnO Templats.

⁶⁰Z.B. mechanisch: viskoelastisch (HF-AG) bis elastisch (CS-AG); duktil (HF-AG, CS-AG) bis spröde (CS-AG; CS-F-AG); vgl. Übersicht AG in Abschn. 4.3.1.

Über den vorgeschlagenen Mechanismus 'knitting & merging' ist eine Vereinbarkeit der Varianten des AGs gegeben; vgl. HF-AG, CS-AG, CS-F-AG und HC-AG in Abb. 6.27.

Kernhypothese des Wachstumsmodells:

Alle Strukturen, die nach vollständiger CVD-Synthese vorliegenden, sind Resultate der zeitlichen Abläufe und des Gleichgewichts aus: Entstehungsrate nukleierender Partikel, der Kohlenstoffversorgung dieser Population und der Zeit bis die Partikel abgebaut sind. Zeitgleich laufen im bereits abgeschiedenen Kohlenstoff Vereinigungs- und Ausheilungsvorgänge ab.

Grundannahme: Reduktion von ZnO zu Zn + Verdampfen: Der Siedepunkt von ZnO liegt bei $T = 2360$ °C. Während der AG-Synthese muss eine Reduktion von ZnO zu Zn erfolgen. Diese Reduktion ist prinzipiell über C und/oder H möglich; vgl. industrielle Gewinnung von metallischem Zink. In der AG-Synthese wird Wasserstoff als Prozessgas zugeführt. Das Cracking von Toluol führt zu einer Vielzahl von C_xH_y -Verbindungen. Beide zusammen besitzen eine ausreichende Triebkraft zur Reduktion von ZnO. Schmelz- und Siedetemperaturen von metallischem Zink liegen bei $T_m \approx 420$ °C bzw. $T_s \approx 907$ °C. Es liegen Nachweise für metallisches Zink an Kondensationsflächen im CVD-Reaktor und für das heiße Prozessgas vor⁶¹. Auch bei Temperaturen um $T = 760$ °C kann das ZnO-Templat entfernt werden. Die Diskrepanz zum Literaturwert des Siedepunkts von Zink wird erklärt mit der reduzierenden Atmosphäre. Zudem besitzen die $\mu\text{m}/\text{nm}$ -Strukturen große Oberflächen und lokale Krümmungen. Seit dem Jahr 2012 werden AGs mit einer Zwischenphase von $T = 900$ °C hergestellt. Dieses begünstigt die Entfernung von ZnO. Die mutmaßlichen Nukleationspartikel für soliden Kohlenstoff sind bisher chemisch unbekannt, da sie nur ex situ charakterisiert werden konnten. Prinzipiell kann es sich um reines Zink, reines ZnO oder ZnO/Zn-core-shell-Partikel handeln; vgl. Untersuchungen um Abb. 6.36.

Einführung Teilhypothese 2: Vereinigung von C-Filamenten: Das Wachstumsmodell geht davon aus, dass Filamente aus Kohlenstoff (finale Struktur beim HF-AG) auch die initiale Struktur für geschlossene Graphithüllen (finale Struktur beim CS-AG) sind. Die C-Filamente konnten bisher nur unzureichend via HRTEM studiert werden, um eine finale Klassifizierung vorzunehmen (vgl. 'glass-like carbon' versus 'amorphous carbon' versus Graphit). Die C-Filamente von HF-AGs und unterbrochenen Synthesen für CS-AGs weisen meist eine amorphe, bandartige Struktur auf. Selten wurden CNT-artige Strukturen beobachtet; vgl. Abb. 6.15f, Abb. 6.28. Die CS-AGs mit ihren geschlossenen Graphitwänden wurden vor den offenkantigen HF-AGs entdeckt. Nur vereinzelt verfügbare EELS-Analysen zeigen, dass HF-AGs einen signifikanten Anteil an sp^2 -Hybridisierung besitzen; vgl. Abb. 6.32. Die C-Filamente sind nicht als triviales 'amorphous carbon'⁶² einzuordnen; vgl. IUPAC [33].

Es lassen sich gemischte Strukturen aus CS-AGs (an den Basen der Tetrapoden) und HF-AGs (an den Spitzen der Tetrapoden-Arme) erzeugen. Dieses ist möglich, wenn man, ausgehend von CVD-Parametern die zu der Variante der HF-AGs führen, die Kohlenstoffzufuhr im CVD-Prozess erhöht. Bei weiterer Erhöhung der Kohlenstoffzufuhr erhält man, bei sonst konstanten Parametern, reine CS-AGs. Beispiele solcher Übergangsstrukturen von HF-AG zu CS-AG sind in Abschn. 6.3.1 gezeigt.

Es muss daher angenommen werden, dass sich die C-Filamente zu großen geschlossenen Flächen vereinigen können. Es muss zudem davon ausgegangen werden, dass in allen Strukturen eine Nachgraphitisierung möglich ist. Die Vereinigung von C-Filamenten wird folgend 'knitting & merging' genannt.

Diese Hypothese ist wissenschaftlich äußerst kritisch zu beurteilen: In der Literatur (CVDs Graphit, Graphene, CNTs) sind bisher keine vergleichbaren Prozesse bekannt. Die Prozesstemperaturen der Synthesen von AGs liegen zudem unterhalb des Erwartungswertes einer signifikanten Nachgraphitisierung. So wird für reine sp^2 -hybridisierte Strukturen, wie CNTs, Graphene, CBs und C-Fasern, erst ab $T > 1500$ - 1800 °C eine Nachgraphitisierung der Strukturen erwartet; vgl. Abschn. 2.3.3; vgl. 'thermal annealing' von AGs in Abb. 6.39.

⁶¹ Abstriche Quarzglasrohr in optischer Emissions-Spektroskopie via PE-Optima 7000 OES und auch in situ Prozessgase via Quadrupol-Massenspektroskopie.

⁶² Amorph und Mischung sp^2/sp^3 -Hybridisierung.

Ein Einfluss der hier vorliegenden gemischten(!) sp^2/sp^3 -Hybridisierung könnte ein möglicher Erklärungsansatz sein. Reine amorphe sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe würden nach IUPAC als 'glass-like carbon' einzuordnen zu sein; vgl. IUPAC [33]. 'Glass-like carbons' werden i.d.R. als "nicht nachgraphitisierbar" eingestuft. Man muss darauf hinweisen, dass das Wissen über 'glass-like carbons' und auch anderer Strukturen mit gemischter Hybridisierung, weiterhin lückenhaft ist; vgl. Abschn. 2.3.3 und Diagramm 2.10. Unabhängig von der zu wählenden Nomenklatur muss künftig der Aspekt der Nachgraphitisierbarkeit von HF-AGs via SAEDs, EELS und XRDs vertieft untersucht werden.

Es wird bisher angenommen, dass die Entstehung von allen AG-Varianten durch den Effekt der Nukleation und Vereinigung von C-Filamenten dominiert wird. Eine flächige Nukleation von Graphit auf den Oberflächen von massiven Templat-Partikeln kann aktuell jedoch nicht gänzlich für alle(!) CVD-Bedingungen ausgeschlossen werden. Es existieren einige wenige TEM-Aufnahmen, die scheinbar auch eine großflächig Nukleation von C auf ZnO (oder Zn) zeigen; vgl. TEM-Analysen am Interface ZnO zu C in Abb. 6.33-6.36. Es ist daher zu prüfen, ob etwaig bei sehr hohen Kohlenstoffzufuhren im CVD-Prozess eine flächige Graphitabscheidung überwiegt. Bisherige TEM-Analysen lassen noch beides zu. Dennoch, in der Summe der Synthesen können jedoch beinahe in jedem Prozess C-Filamente und Partikel gefunden werden.

Einführung Teilhypothese 3: Graphit zerschneidende Partikel und 'shell-strip-off': Bei bisherigen CVD-Prozessen konnte manchmal eine destruktive Wirkung von Partikeln beobachtet werden. Die beiden folgend beschriebenen Effekte sind daher nicht an der eigentlichen Entstehung des AGs beteiligt. Beide folgenden Effekte sind in der Literatur weitgehend unbekannt. Sie können jedoch in vielen AG-Synthesen beobachtet werden.

Erstens können Partikel beobachtet werden, die sich in bereits geschlossenen Graphithüllen bewegen. Dabei zerschneiden sie die Hüllen komplett oder oberflächlich. Einige wenige dieser Partikel scheinen dabei sphärische Hüllen aus Kohlenstoff abzustreifen. Dieser Effekt wird folgend 'shell-strip-off' genannt. Eine schneidende Wirkung von Partikeln ist teils aus dem Bereich der Herstellung von CNRs bekannt; vgl. Abschn. 2.2. Für CNTs wurde eine zerschneidende Wirkung von ehemaligen Nukleationspartikeln im Jahr 2011 in situ einer CVD-Synthese im TEM beobachtet und gefilmt; vgl. [181].

Einführung Teilhypothese 4: Ausheilen u. Nachgraphitisierung: Für den Effekt des 'knitting & merging' ist es zwingend notwendig anzunehmen, dass auch bei den relativ niedrigen Temperaturen der CVD-Prozesse ($T \leq 900$ °C) eine hohe Triebkraft zur atomaren Umstrukturierung besteht. Es finden sich in der aktuellen Literatur keine entsprechenden Studien zu Strukturen, wie die hier vorhandenen C-Filamente (beachte hier vorliegenden Zustand der amorphen Ordnung und gemischten, jedoch überwiegenden sp^2 -Hybridisierung).

Bisherige SAEDs stützen die These, dass auch die graphitische Ordnung mit der Prozesszeit zunimmt (Beachtung wann eine Synthese abgebrochen und im TEM analysiert wurde). In den Graphithüllen finaler CS-AGs können zudem teilweise Texturen⁶³ beobachtet werden, die hinsichtlich Größe und Orientierung sehr gut zur benachbarten Partikelbewegung und/oder C-Filamenten passen; vgl. z.B. Abb. 6.9 u. Abb. 7.14. Alle Teilhypothesen sind in der Übersicht der Abb. 6.27 skizziert. In Abb. 6.25 werden CVD-Parameter und jeweils resultierende Varianten gegenübergestellt.

Vergleich zur Modellvorstellung aus 2012: Im Jahr 2012 folgte die erste Veröffentlichung über die neue Synthese [154]. Bereits bei den ersten Synthesen im Jahr 2010 war die dringendste Fragestellung: Wie können die großen ZnO-Massen der Template entfernt werden, wenn sie "zeitgleich" mit Graphit umhüllt werden? Erst nach "Entdeckung" der Variante der HF-AGs in 2012 wurde auch für CS-AGs eine bandartige Nukleation mit anschließendem lateralem Wachstum vermutet. Die Abb. 6.8 zeigt die Modellvorstellung aus dem Jahr 2012; vgl. [154]. Das jetzige detailliertere Wachstumsmodell konnte erst infolge der Summe an Prozessen der Jahre 2012-2015 entwickelt werden.

Der experimentelle Weg zum Studium von Nukleationspartikeln und C-Filamenten ist folgender: Es wurden leicht-

⁶³"Texturen": Hier nicht kristallographisch sondern hinsichtlich Dichteveriationen in den Graphitwänden.

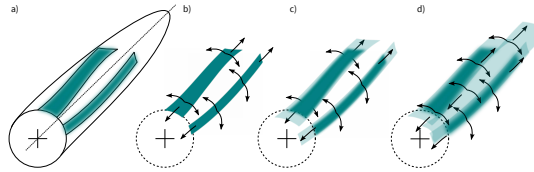


Abb. 6.8: Das erste Wachstumsmodell aus dem Jahr 2012 [154]. Die Modellvorstellung nimmt eine Nukleation von bandartigem Kohlenstoff an, das sich zu geschlossenen Hüllen vereinigen kann. Dieser Vorschlag diente vorwiegend der Erklärung, warum ein umfangreicher Massentransport von ZnO (oder Zn) trotz der Entstehung einer Ummantelung mit Graphit möglich ist. Seit der Veröffentlichung im Jahr 2012 sind Beobachtungen aus >100 CVD-Prozessen in ein detailliertes Wachstumsmodell eingeflossen; vgl. Schema in Abb. 6.27.

te Gradienten der Graphitabscheidung zwischen Basen und Spitzen der Tetrapoden beobachtet. Die Kohlenstoffzufuhr (übrige Parameter konstant) konnte so eingeregelt werden, dass an den Spitzen das HF-AG und an den Basen das CS-AG entsteht. Eine Vielzahl von Proben wurden für das Studium hergestellt. Zusammen mit anderen Variationen der Prozesse oder der Template⁶⁴ verdichten sich die Indizien, dass auch das CS-AG aus dem HF-AG entsteht. Hieraus wurde die aktuelle These des 'merging & knitting'-Mechanismus abgeleitet.

Das Modell aus dem Jahr 2012 in [154] ist damit nicht per se ungültig. Aus heutiger Sicht wurde jedoch die Rolle einer Population aus Nukleationspartikeln unterschätzt. Innerhalb der heutigen Modellvorstellung können die atmosphärischen CVD-Bedingungen (vgl. Abb. 6.24) qualitativ schlüssig mit Freisetzungsraten von Nukleationspartikeln, ihrer Versorgung mit Kohlenstoff und ihrem zeitlichen Abbau in Einklang gebracht werden. Es lassen sich alle drei Hauptvarianten des AGs (HF-AG, CS-AG, CS-F-AG) und das HC-AG damit erklären. In dieser vierten Variante treten dabei HF-AG und CS-AG in einer einzigen Struktur auf; vgl. 6.27. Im Gegensatz zu den drei Hauptvarianten werden hier verschiedene Varianten primär über die Struktur des ZnO-Templates induziert. Verschiedene Bereiche werden verschiedenen atmosphärischen Bedingungen im CVD-Prozess ausgesetzt; vgl. Abschn. 6.3.2.

Alle Teilhypothesen konnten bisher jedoch aufgrund fehlender HRTEM-Analysen kritischer Orte und Wachstumsphasen nicht final bewiesen werden. Insbesondere ist die Vereinigung von getrennten C-Filamenten auf atomarer Ebene nachzuweisen. Bisher existieren ausschließlich Beobachtungen via SEM.

⁶⁴Vgl. z.B. das honeycomb-AG; Abschn. 6.3.2.

6.2.2 Einführung Stufe 2: Beobachtungen und Details zu Teilhypothesen

Grundideen des jetzigen Wachstumsmodells sind oben eingeführt. Die folgenden 6 Abbildungen dienen der Demonstration der einzelnen Teilhypothesen des Wachstumsmodells. Im Anhang finden sich weitere SEM-Aufnahmen, die als Belege dienen sollen. In der Abb. 6.9 wird eine SEM-Aufnahme gezeigt, die mutmaßlich alle Teilmechanismen an nur einem Ort beobachtet; vgl. Schema der Abb. 6.7.

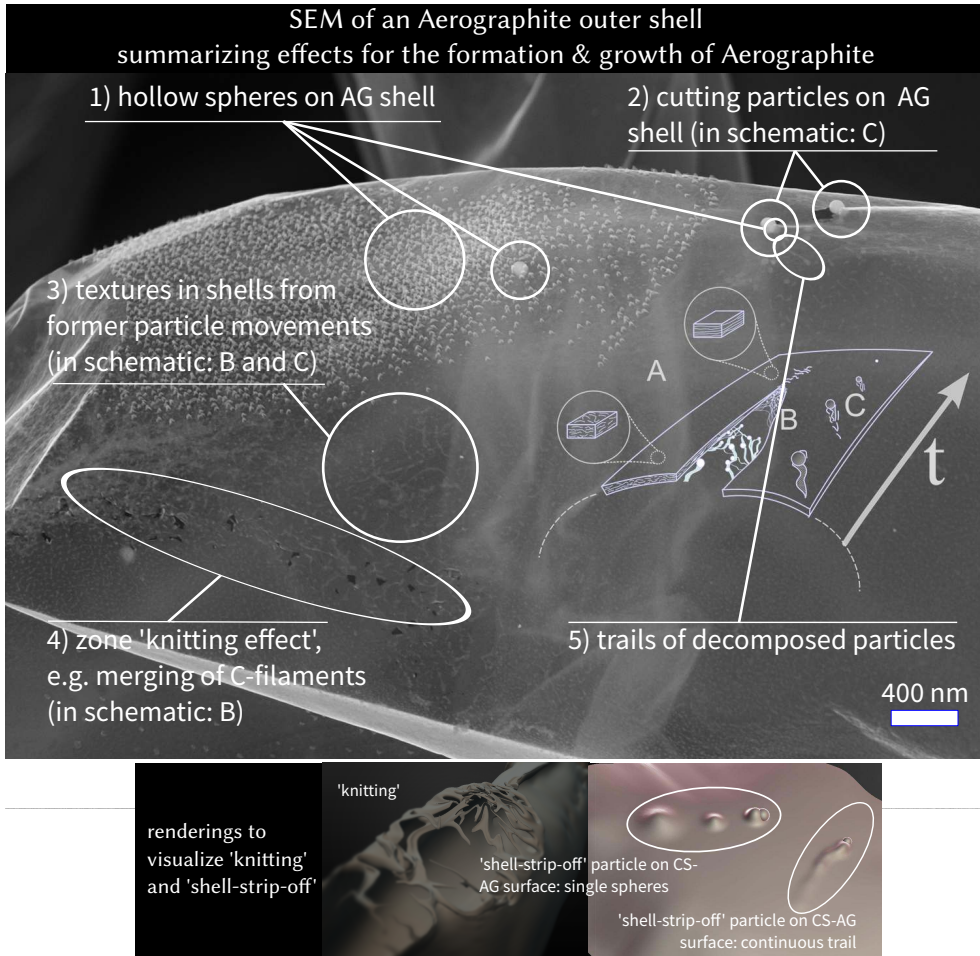


Abb. 6.9: Die in Abb. 6.9 schematisch eingeführten Mechanismen sind an nur einem Ort einer Beobachtung via SEM gezeigt. Zu sehen ist eine typische Hülle eines CS-AGs. Deutlich sind solide Partikel zu erkennen, die teils elektrontransparente Sphären in ihrer unmittelbaren Nähe aufweisen. Hier handelt es sich um den 'shell-strip-off-effect'. Ein Schneiden von Graphithüllen ist an den beiden Partikeln rechts zu erkennen. Die Spitze des hier gezeigten Tetrapoden-Armes ist mit einer Vielzahl elektrontransparenter Ausstülpungen besetzt. Es wird davon ausgegangen, dass dieses Residuen aus Kohlenstoff sind, die ehemals von ZnO-Partikeln abgeschieden worden sind. Die Graphithülle ist im unterem Bildbereich nicht vollständig geschlossen. Es ist eine bandartige Struktur zu erkennen. Es wird davon ausgegangen, dass hier der 'knitting-effect' beobachtet werden kann. Man beachte zudem die Texturen in der geschlossenen Graphithülle in unmittelbarer Nähe. Es wird vermutet, dass es sich hier um "Schweife" von ehemaligen Partikelbewegungen handelt. Die unteren beiden Abbildungen sind Renderings zur Verdeutlichung.

Beispiele 'knitting': Die Abb. 6.10 zeigt eine typische Beobachtung entlang des Verlaufes eines Tetrapoden-Armes: Ein Bereich einer netzartigen Struktur aus Kohlenstoffbändern ist umgeben von Bereichen einer geschlossenen Graphitschicht. Bei hoher Vergrößerung lassen sich in den meisten der C-Filamente Partikel erkennen. Abb. 6.10b zeigt einen Bereich um eine Tetrapoden-Spitze. Es ist ein engmaschiges Netz zu erkennen, das

beinahe eine geschlossene Fläche aus Graphit bildet. Im Detail lässt sich oftmals eine abgeflachte röhrenartige Geometrie der C-Filamente erkennen; vgl. Abb. 6.10a-b.

Der mutmaßliche Mechanismus des 'knittings' lässt sich bevorzugt an den Spitzen der Tetrapoden beobachten; vgl. Abb. 7.15. In einigen Fällen kann jedoch auch entlang eines Tetrapoden-Armes eine Zone mit mutmaßlichem 'knitting' beobachtet werden; vgl. Abb. 6.10b. Es sind teils sphärische Partikel eingebettet (hier ca. $d \approx 10\text{-}20\text{ nm}$). Im "Übergangsbereich" von HF-AGs zu CS-AGs kann an den Spitzen der Tetrapoden oftmals eine Öffnung beobachtet werden; vgl. Abb. 6.10d.

Die große Summe an Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass die Partikel die C-Filamente nukleieren, sich während der Synthesezeit von den Basen zu den Spitzen der Tetrapoden bewegen. Dieses gilt im Mittel über die Summe aller AG-Synthesen (>120) und bei Verwendung von tetrapodischen ZnO-Partikeln; es lassen sich daher auch viele Gegenbeispiele finden. Gestützt wird die obige Annahme aber auch dadurch, dass die C-Filamente vermehrt axial als radial entlang der Arme orientiert sind (falls überhaupt 'knitting' entlang eines Armes beobachtet wird).

Neben zwei großen Partikeln ($d \approx 100\text{ nm}$) lässt sich in Abb. 6.10d ein Bereich erkennen, in die Graphithülle kleine sphärische "Ausstülpungen" besitzt; vgl. Abb. 6.10d unten rechts. Es wird angenommen, dass es sich hierbei um Residuen des 'shell-strip-off'-Effekts handelt. Dieses Phänomen wird später weiter erläutert. Trotz vielfältiger Beobachtung des 'knittings' via SEM (vgl. Sammlung in Abb. 7.16), existieren bisher keine TEM-Aufnahmen, die Bereiche von C-Filamenten direkt neben geschlossenen Graphitschichten zeigen. Atomar aufgelöste HRTEM-Analysen müssen künftig den Übergang der C-Filamente in umgebene geschlossene graphitische Schichten (CS-AG) untersuchen. Bisherige TEM-Analysen zeigen meist eine amorphe Struktur für die C-Filamente. Selten wurde bisher eine graphitische Struktur nachgewiesen; vgl. HRTEM-Aufnahmen in Abb. 6.28.

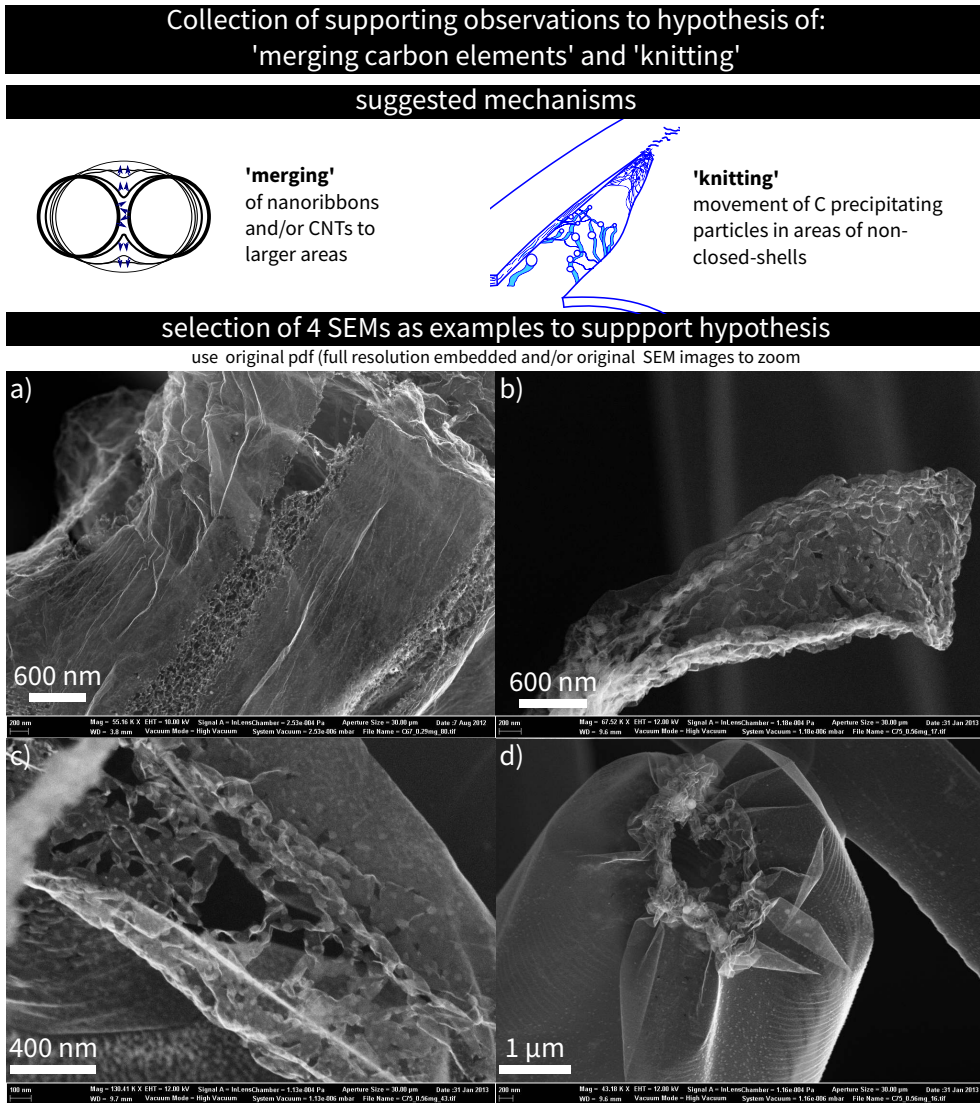


Abb. 6.10: Der 'knitting & merging-effect'. Annahme des Wachstumsmodells ist es, dass eine Vereinigung von soliden C-Filamenten stattfinden kann. Die C-Filamente werden von sich bewegenden Nukleationspartikeln abgeschieden. Man achte bei den gegebenen SEM-Aufnahmen auf folgende Aspekte: Geometrie der C-Filamente (bandartig und/oder tubular), Auftreten von soliden Partikeln, örtliche Dichte der Filamente. Das 'knitting & merging' kann sowohl innerhalb des axialen Verlaufes über die Tetrapoden-Arme (vgl. a und c), als auch an den Spitzen der Tetrapoden beobachtet werden (vgl. d).

Beispiele 'cutting particles': Die Abb. 6.11 zeigt Beispiele von Partikeln, die sich in geschlossenen Graphithüllen bewegen und diese zerschneiden. Im Gegensatz zu den nukleierenden Partikeln der C-Filamente, besitzen sie meist einen größeren Durchmesser (hier: $d \approx 10\text{-}20\text{ nm}$). Die meist großen Durchmesser (im Vergleich zu Partikeln in C-Filamenten) könnten durch zwei Ansätze erklärt werden: Ggf. bilden sich größere Partikel während des CVD-Prozesses durch Vereinigung kleinerer Partikel. Oder es handelt sich um eine triviale Selektion: Sich zufällig bildende Partikel großen Durchmessers sollten eine größere Verweildauer im Prozess haben (vgl. A/m). Für das seltene Auftreten von schneidenden Partikeln kann bisher kein Zusammenhang zu CVD-Parametern oder Templaten gefunden werden. Es scheint jedoch eine leichte Häufung bei Prozessen mit großen Einwaagen von ZnO aufzutreten.

Beispiele 'shell-strip-off': Die Abb. 6.12 zeigt Beispiele des sogenannten 'shell-strip'-Effekts. Hierbei können an einigen Partikeln, die Graphithüllen schneiden, sphärische Hüllen beobachtet werden. Diese elektronentransparenten Hüllen werden von den Partikeln scheinbar bei ihrer Bewegung abgestreift; vgl. Abb. 6.12a-b. Es wird angenommen, dass es sich bei den Hüllen um Graphit handelt. Bisher bestand technisch keine Möglichkeit betroffene AG-Partikel zu isolieren und auf ein TEM-Grid zu transferieren. Die EDX-Analyse des SEMs besitzt eine zu geringe örtliche Auflösung, um als finaler Beweis gegen alle Kritik zu bestehen. Bisher deuten jedoch alle EDX-Analysen darauf hin, dass die soliden Partikel ZnO und die Sphären C sind. Weiter Beobachtungen des 'shellstrip-offs' sind im Anhang in Abb. 7.17 gegeben.

In einzelnen Fällen konnten in bisherigen Synthesen CNT-artige Strukturen gefunden werden. Beispiele sind in den Abb. 7.18 und 6.13 zu finden. Falls diese beobachtet werden können, liegen diese CNT-artigen Strukturen meist plan an den Graphithüllen an. Freistehende CNT-artige Strukturen sind noch seltener. Diese CNT-artigen Strukturen werden in der Summe aller Synthesen als seltene Artefakte, ohne jegliche Beteiligung an der Entstehung des Aerographits, betrachtet. Diese Strukturen haben nichts mit den vorherig beschriebenen C-Filamenten zu tun. Bisher konnten keine Gründe für das Auftreten von CNT-artigen Strukturen gefunden werden. Potentiell kommen chemische Verunreinigungen von ZnOs in Frage. Gemittelt über alle Synthesen scheinen solche Strukturen vermehrt an Kontakt- und Durchdringungspunkten von ZnO-Partikeln aufzutreten.

Die Abb. 6.14 zeigt Partikel, die eine Graphithülle zerschneiden (oben links, unten rechts). Es kann dabei sowohl nur oberflächliches Zerschneiden als auch durchgängiges Zerschneiden beobachtet werden. In den aufgetrennten "Schweif" der Hüllen sind graphitische 'fringes' nachgewiesen; vgl. HRTEMs in Abb. 6.15a-c. Die Partikel der Abb. 6.15d-e weisen einen Durchmesser von etwa $d \approx 120\text{ nm}$ und $d \approx 35\text{ nm}$ auf. Die Partikel sind mit einer Schicht aus Kohlenstoff umhüllt.

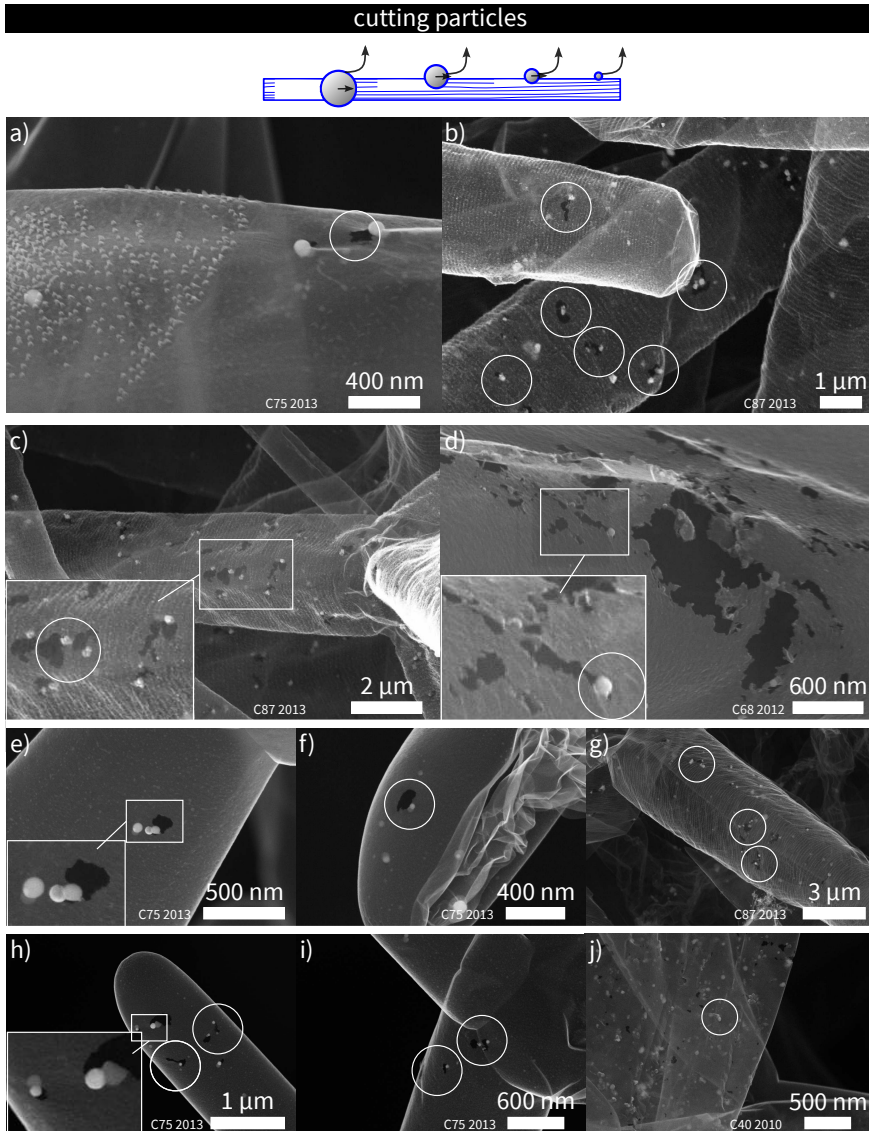


Abb. 6.11: Beispiele von 'cutting particles' in SEM-Aufnahmen. Graphithüllen zerschneidende Partikel scheinen i.d.R. einen größeren Durchmesser als nukleierende Partikel aufzuweisen ($d \approx 10\text{-}20\text{ nm}$, $d_{\text{max}} \approx 120\text{ nm}$). Meist sind nahe schneidender Partikel Löcher in den Graphithüllen zu beobachten. Die Geometrie vieler Löcher lässt eine zufällige Bewegung der Partikel erahnen; vgl. b-d). In einigen Fällen lassen sich elektronentransparente Sphären in direktem Kontakt zu den Partikeln erkennen; vgl. e-f), h). Dieses ist der sogenannte 'shell-strip-off'-Effekt; vgl. Abb. 6.12. Tendenziell werden schneidende Partikel vermehrt der Spitzen der Tetrapoden-Arme des AGs beobachtet. Falls viele schneidende Partikel auftreten, lassen sie sich aber auch entlang der Arme beobachten; vgl. b-d), g), j). Außerhalb der CVD-Atmosphäre sind die Partikel als ZnO identifiziert. Weitere Beobachtungen sind in der Abb. 7.17 gesammelt.

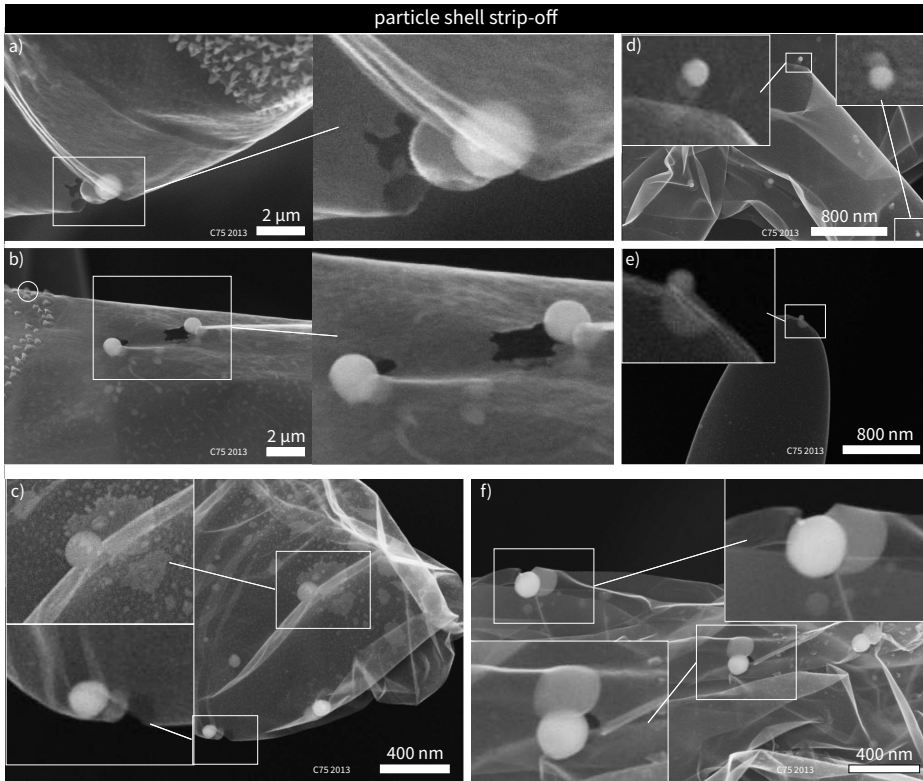


Abb. 6.12: SEM-Aufnahmen zum 'shell-strip-off-effect'. Häufig können an den destruktiven, schneidenden Partikeln elektronentransparente Sphären beobachtet werden. a) Ein Partikel hoher Dichte/Materialkontrast, das scheinbar eine elektronentransparente Hülle abstreift. b-f) Weitere Beispiele.

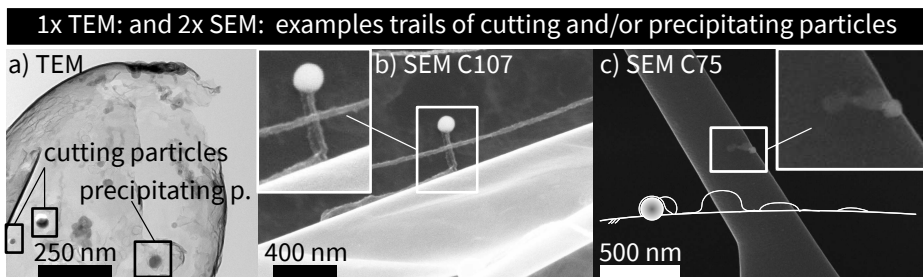


Abb. 6.13: Diese Aufnahmen zeigen drei Beobachtungen, die als Artefakte hinsichtlich der Entstehung von Aero-graphit eingestuft werden. Sie weisen keine nukleierende Funktion auf. a) Destruktive Wirkung durch Zerschneiden von Graphithüllen (TEM; gelegentliches Auftreten). b) Mutmaßliches Abscheiden von CNT-artigen Strukturen auf der Oberfläche eines Tetrapoden (seltenes Auftreten). c) Mutmaßliche Beobachtung des 'shell-strip-off-effects' (seltenes Auftreten); vgl. Anhang Abb. 7.17 u. 7.18.

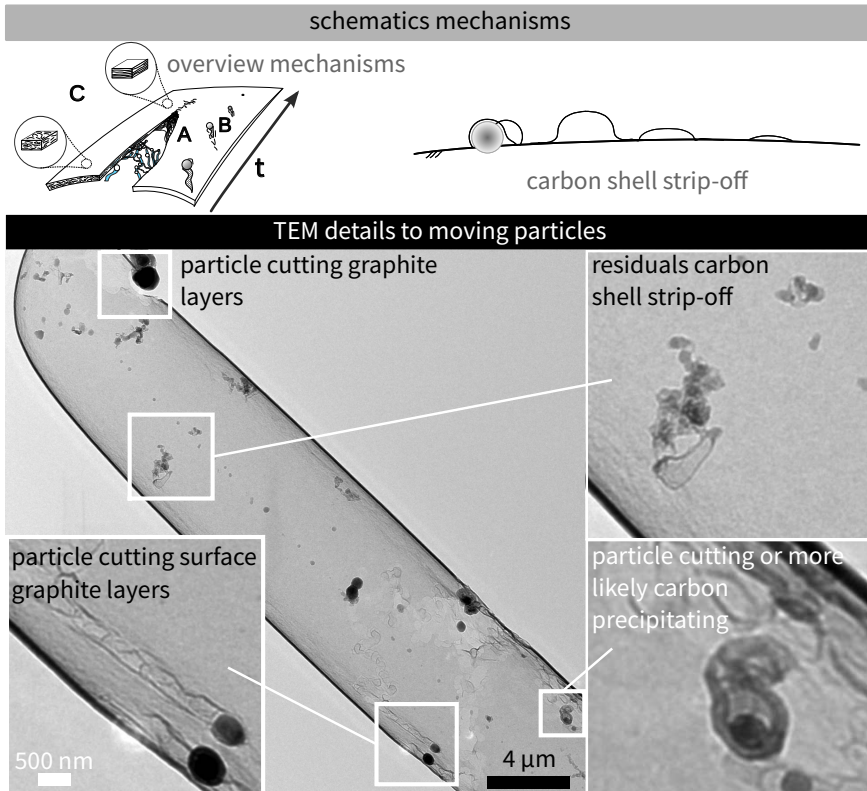


Abb. 6.14: In Graphithüllen des CS-AGs eingeschlossene Partikel via TEM. Es können oberflächliche und vollständige Durchtrennungen von Graphit durch sich bewegende Partikel (beachte Schweife) beobachtet werden. Die Vergrößerung oben rechts zeigt mutmaßliche Residuen des 'shell-strip-off-effects'.

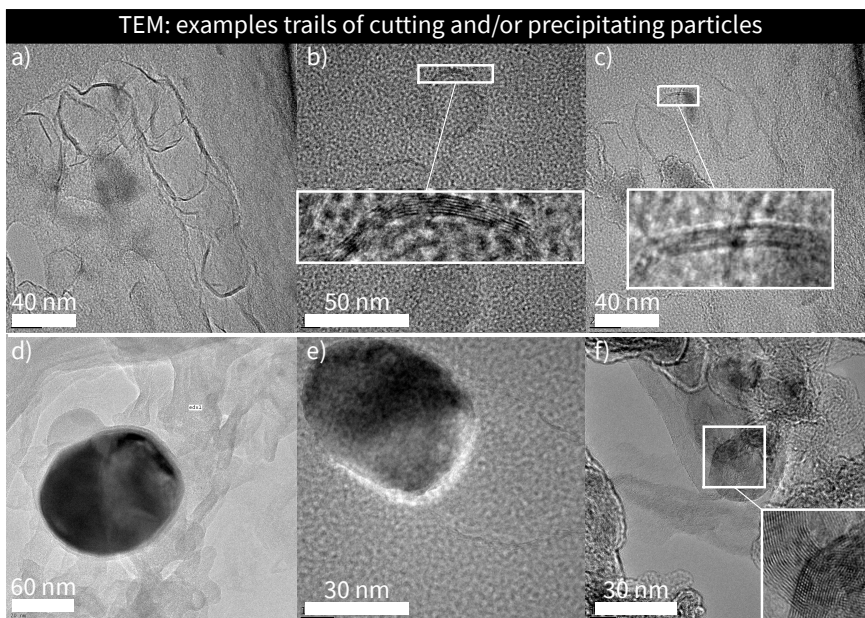


Abb. 6.15: HRTEM-Aufnahmen von Partikeln, die Graphithüllen von CS-AGs zerschneiden. a-c) Schweife von nur oberflächlich zerschnittenen Hüllen des AGs. Die Vergrößerungen dienen dem Nachweis der graphitischen Ordnung; vgl. 'fringes'. d-f) HRTEM-Aufnahmen verschiedener Partikel. d) Beispiel eines Partikels in einem HF-AG. e) Partikel auf der Hülle eines CSAGs mit Schweif. Beide in d-e) gezeigten Partikel sind mit einer Schicht aus Kohlenstoff umhüllt. f) Beispiel für eine Abscheidung von Kohlenstoff durch ein Partikel; vgl. 'fringes'.

6.2.3 Exkurs zu zwei morphologischen Aspekten: Verbindungsstellen und CS-F-AGs

Folgend wird knapp auf zwei morphologische Aspekte von AGs eingegangen. Die Fragen sind: Sind die Wände der AGs an Kontaktpunkten offen oder geschlossen (vgl. ehemalige Sinter- u. Durchdringungspunkte von ZnOs)? Lassen sich Aussagen zur örtlichen Verteilung der graphitischen Füllungen der CS-F-AGs machen?

Dass Graphithüllen ehemalige Sinter- und Durchdringungspunkte des Templates überspannen, ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zu anderen '3D nanocarbon assemblies'. Für die technische Anwendung von AGs ist es von großem Interesse zu wissen, ob an diesen Stellen mit offenen oder geschlossenen Wänden gerechnet werden kann? Man beachte die Auswirkungen für die Penetration mit Gasen und Fluiden, wie z.B. bei der Polymerinfiltration zur Herstellung von AG-PNCs.

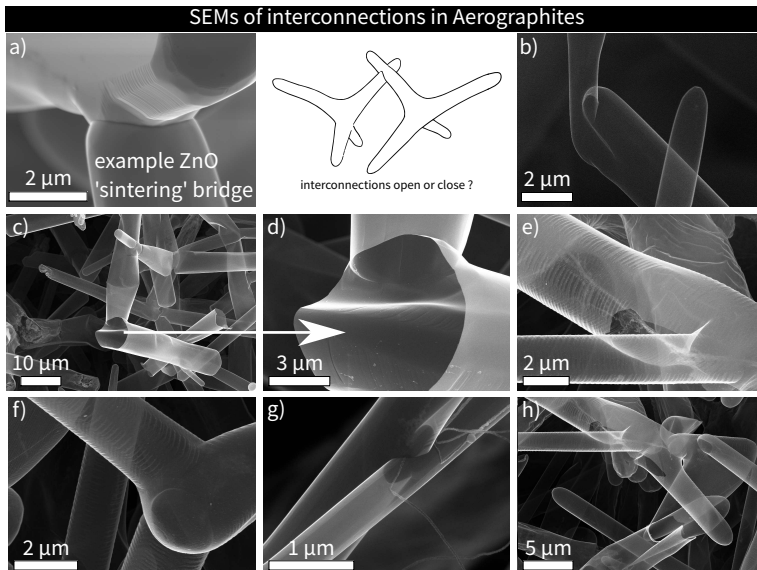


Abb. 6.16: SEM-Aufnahmen zur Fragestellung, ob die Wände typischer CS-AGs an ehemaligen Sinterbrücken durchlässig sind. a) Sinterbrücke zwischen zwei ZnO-Partikeln. b-h) SEM-Aufnahmen von CS-AGs an Orten von ehemaligen ZnO-Sinterbrücken oder Durchdringungspunkten. c-d) Beispiel, bei dem eine Verbindungsstelle direkt einsehbar ist. Hier ist eine offene Verbindung zu erkennen. e-h) SEM-Aufnahmen von Verbindungsstellen, die nicht direkt einsehbar sind.

Aufgrund bisheriger Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen fast immer offen sind; vgl. Abb. 6.16. Die Verbindungsstellen sind selten direkt im SEM einsehbar; vgl. Abb. 6.16c-d. Alle bisherigen TEM-Analysen und Erfahrungen bei den hier und in anderen Arbeiten hergestellten AG-PNCs sprechen dafür, dass offene Verbindungen die Regel sind. Auch in AG-PNCs werden stets komplett die inneren und äußeren Elemente des AGs mit Polymer gefüllt. In der Arbeit [173] kann zudem gezeigt werden, dass sich Epoxidharz über eine Vielzahl von verbundenen Partikeln im inneren Volumen ausbreiten kann (Kette von AG-Tetrapoden, die in eine Pore hinein ragen).

Folgender Absatz führt knapp in die Aerographit Variante der CS-F-AGs ein: Mit erhöhter Kohlenstoffzufuhr können innere Füllungen in den sonst hohlen Armen der AGs erzeugt werden; vgl. CVD-Parameter in Abb. 6.26. Bisher kann die Grenze zwischen den Varianten CS-AG (keine Füllungen) und CS-F-AGs (Füllungen) bei ca. $\rho > 8\text{-}10 \text{ mg/cm}^3$ eingegrenzt werden. Makroskopisch verändert sich die optische Erscheinung von AGs bei zunehmender Kohlenstoffzufuhr und Dichte von schwarz (HF-AGs, CS-AGs niedriger Dichte), über dunkelgrau (CS-AGs mittlerer Dichte), zu graphitisch-grau bis metallisch (CS-AGs hoher Dichte und CS-F-AGs). CS-F-AGs sind bisher kaum untersucht. Sie versagen bei mechanischer Beanspruchung ohne signifikante Deformation komplett spröde. Innere Füllungen in AGs lassen sich gut via des SEM bei hohen Spannungen ($U_B > 10 \text{ kV}$) und der Nutzung

des SE2-Detektors abbilden. Die Abb. 6.17 zeigt Beispiele solcher SEM-Aufnahmen von CS-F-AGs.

Zur Fragestellung der örtlichen Verteilung innerer Füllungen von CS-F-AGs: Bisherige Beobachtungen an CS-F-AGs weisen darauf hin, dass Arme von Tetrapoden überwiegend homogen gefüllt werden. Treten nur wenige Füllungen auf, können vermehrt Füllungen nahe der Basen beobachtet werden ("Übergangsbereich" CS-AG zu CS-F-AG); vgl. Abb. 6.19. Generell können die graphitischen Füllungen dabei eine lamellare eine globulare Struktur besitzen; vgl. Abb. 6.20. Bisher konnte noch keine Kausalität für das bevorzugte Auftreten von lamellaren Füllungen gegenüber globularen Füllungen hinsichtlich der Template oder der CVD-Parameter gefunden werden.

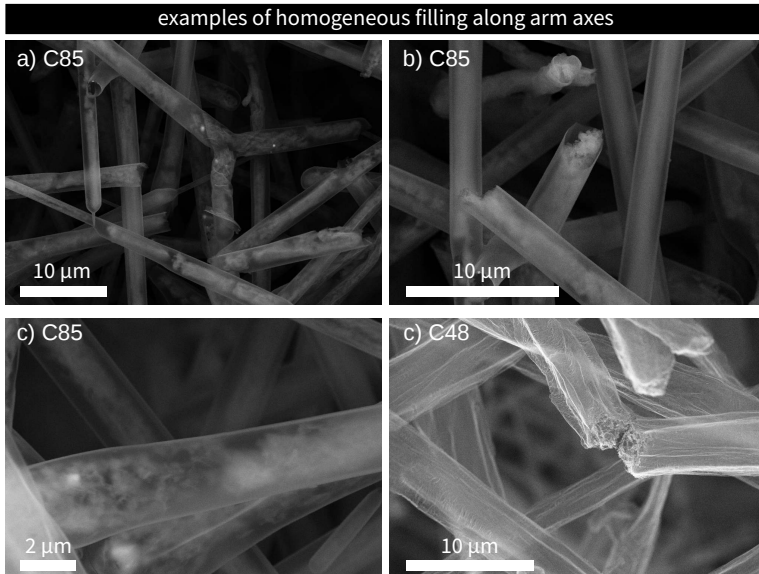


Abb. 6.17: SEM-Aufnahmen für die Fragestellung, wie die inneren Füllungen von CS-F-AGs entlang der typischen Tetrapoden-Arme verteilt sind. Bei mittlerer Füllsdichte sind bisher homogene örtliche Verteilungen zu beobachten; vgl. a-d). Für die Beobachtung eignen sich folgende SEM-Parameter ($U_B > 10$ kV, SE2-Detektor).

Der kontinuierliche Übergang von CS-AGs zu CS-F-AGs ist in Abb. 6.18 anhand von Aerographiten aus CVD-Synthesen mit verschiedenen Kohlenstoffzufuhren gezeigt. Abschließend lassen sich zu CS-F-AGs folgende Tendenzen festhalten:

- Bei CVD-Prozessen, die sich im Übergang von CS-AGs zu CS-F-AGs befinden, sind häufig bandartige Füllungen zu beobachten; vgl. Abb. 6.18a-c. Die bandartigen Strukturen erinnern bei geringer Füllstoffzufuhr an die C-Filamenten der HF-AGs. Initial treten Füllungen (bei entsprechenden CVD-Parametern) scheinbar bevorzugt an Partikelbrücken und/oder Basen auf; vgl. Abb. 6.19.
- Bei gesteigerter Kohlenstoffzufuhr nimmt die Dichte von Füllungen zu. Die bandartigen Füllungen gehen vermehrt in flächige Füllungen über; vgl. 6.18d-f. Es werden Vereinigungsvorgänge, ähnlich wie bei der Entstehung von geschlossenen äußeren Graphithüllen (CS-AG), vermutet.
- Bei weiter zunehmender Kohlenstoffzufuhr im CVD-Prozess vergrößert sich die Wandstärke der äußeren Hüllen. Zeitgleich werden die inneren Füllungen massiver. Die inneren Füllungen können dabei flächige, lamellare Strukturen oder globulare Strukturen bilden. SAEDs von massiven Füllungen zeigen, dass sie graphitisch sind. Eine globulare, teilweise poröse Struktur (vgl. 6.18g-k) scheint häufiger aufzutreten als dichte lamellare Füllungen; vgl. Abb. 6.20.

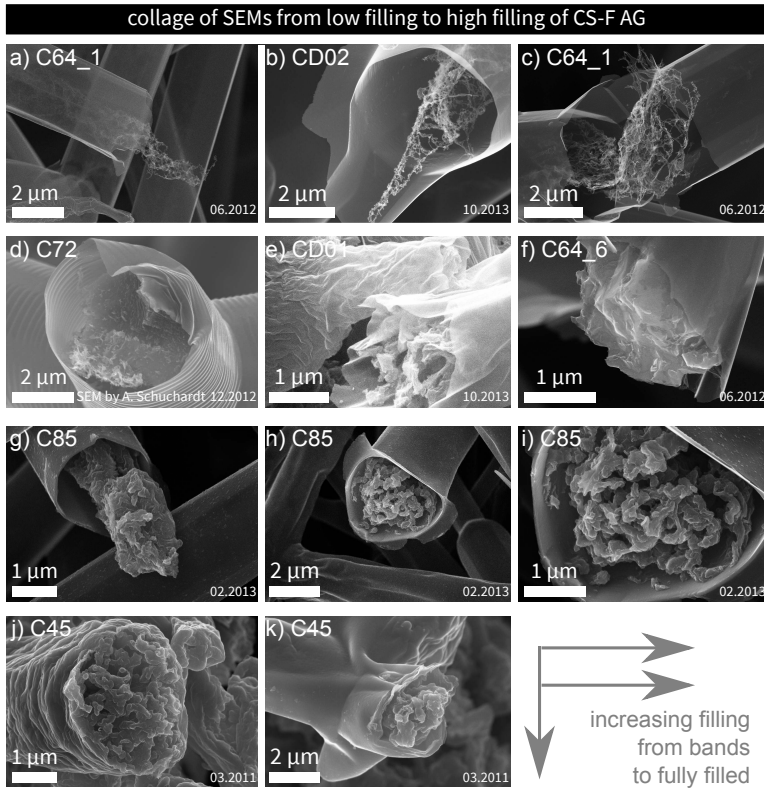


Abb. 6.18: Übersicht über die inneren Füllungen in CS-F-AGs via SEM-Aufnahmen. Die Dichte der Füllungen werden durch die Raten der Kohlenstoffzufuhr im CVD-Prozess beeinflusst. a-c) Bei niedrigeren Raten ist meist eine bandartige Struktur zu beobachten. d-f) Bei zunehmender Kohlenstoffzufuhr sind teils flächige Füllungen zu beobachten. g-k) Bei hoher Kohlenstoffzufuhr sind massive graphitische Füllungen und dicke äußere Graphithüllen zu beobachten.

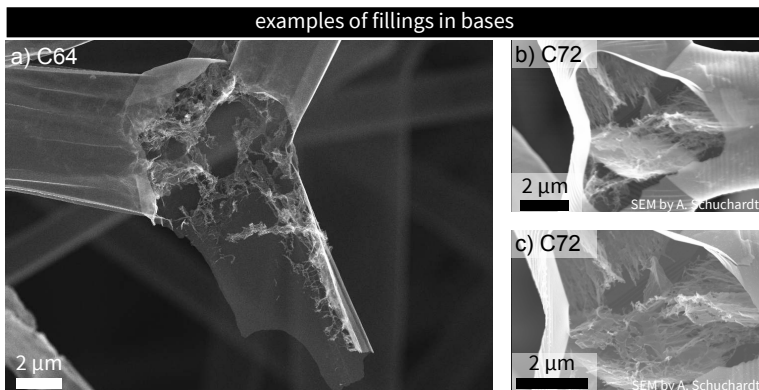


Abb. 6.19: SEM-Aufnahmen von Tetrapoden-Basen von CS-F-AGs. Hier wurden nur wenige Füllungen erzeugt. Die CVD-Parameter sind im "Übergangsbereich" CS-AG zu CS-F-AG eingestellt; vgl. 6.25. Mit sehr großer Häufigkeit treten erste innere Füllungen vermehrt an den Basen und Kontaktpunkten zwischen ZnO-Kristallen auf. Kompakte Partikel (A/m klein) scheinen tendenziell bereits bei niedrigeren Raten der Kohlenstoffzufuhr innere Füllungen aufzuweisen.



Abb. 6.20: SEM-Aufnahmen für CS-F-AGs mit sehr massereichen inneren graphitischen Füllungen. Treten bei hohen Raten der Kohlenstoffzufuhr solide Füllungen auf, kann eine lamellare (vgl. a,c)) Struktur oder eine globulare (vgl. b,c)) ausgebildet werden. Bisher ist keine Möglichkeit der äußeren Beeinflussung identifiziert. Bisher scheinen in CS-F-AGs globulare Füllung zu dominieren (ca. 85-95% der Fälle).

6.3 Statistiken zur CVD-Synthese, Strukturanalysen, Verknüpfung zum Wachstumsmodell

6.3.1 Statistiken zur Aerographit-Synthese via CVD

Die Kinetik des ZnO-Abbaus von und der Nukleation und des Wachstums des Graphits sind nur ansatzweise verstanden. Im Folgenden werden Parameterstudien des CVD-Prozesses vorgestellt. Es wird abgeleitet, wie sich welche der drei Hauptvarianten des AGs herstellen lässt. Nach ersten Vorstufen des Aerographits im September 2010 wurden die CVD-Parameter im Zeitraum Sept. 2010 bis Mitte 2011 vielfältig verändert bis eine vollständige Umsetzung ZnO zu AG möglich war. Das jetzige Profil aus Gasflüssen, Mischungsverhältnisse, Temperaturen und Injektionsraten und dessen jeweiligen zeitlichen Abfolgen ist ein empirisch gewachsenes Ergebnis dieser ersten Entwicklungsphase. Die Einstellung der Prozesse erfolgte hierbei unter der Beurteilung folgender Aspekte: Abwesenheit von Residuen, geringe Rauigkeiten bzw. homogene Schichtdicken des Graphits. Chronologische wurden die drei Hauptvarianten in folgender Abfolge eingeführt: CS-AG, CS-F-AG, HF-AG. Im Jahr 2012 wurde die Injektionsrate des Kohlenstoff-Precursors als einflussreichster Parameter identifiziert.

In den Jahren 2012-215 wurden alle Parameter der CVD-Synthese außer der Toluol-Injektionsrate fixiert. Es wurden folgende Daten gesammelt: Massen ZnO, Massen AG und mikroskopische Untersuchungen. Ein großer Datenbestand ist notwendig, da ZnOs hohen Strukturschwankungen unterliegen. Ebenso sind teils große Abweichungen von CVD-Prozessen untereinander bekannt⁶⁵.

Finales Ergebnis der Studie hier ist die Einführung einer normierten Kohlenstoffzufuhr. Diese ermöglicht bisher die Auswahl der zu erzeugenden Variante und Dichte⁶⁶ des AGs .

⁶⁵Z.B. auch für CNTs, Graphene; Umwelteinflüsse, Chemikalien, Strömungen bei nicht-kontinuierlichen Prozessen.

⁶⁶Vgl. sich analog ändernde äußeren Eigenschaften innerhalb einer Variante, wie z.B. E-Modul.

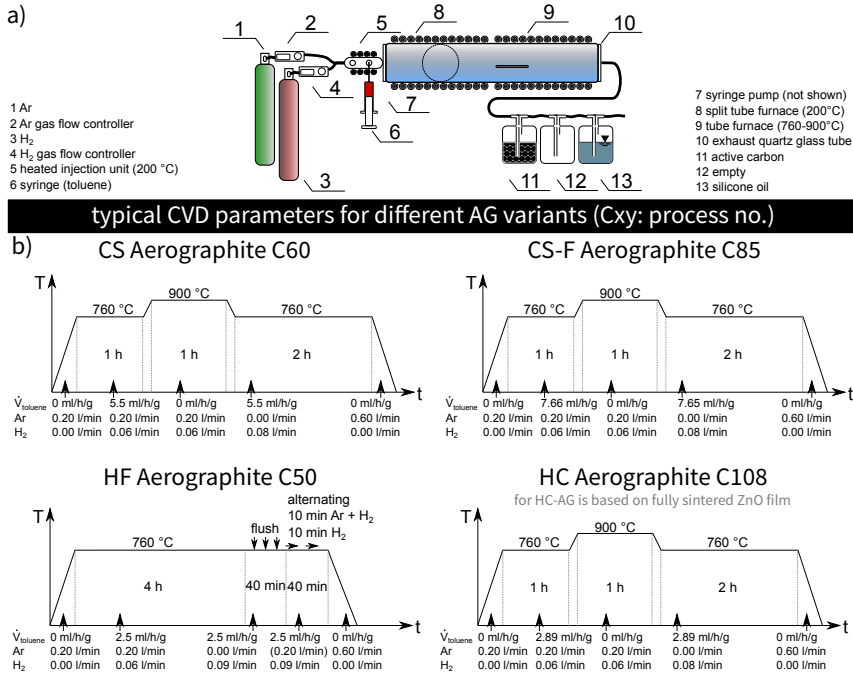


Abb. 6.21: Zusammenfassung bisheriger CVD-Parameter für die Erzeugung der verschiedenen Varianten des AGs in Reihenfolge zunehmender Strukturdichte: HF-AG, CS-AG, CS-F-AG. Man beachte, dass die Rate der Toluol-Injektionsrate variabel für jede Synthese angepasst wird; vgl. 6.23. Zusätzlich ist das Synthese-Profil für das HC-AG gezeigt (HC-AG: Mischung CS-AG und HF-AG via Templat-Struktur). Das HC-AG wird in Abschn. 6.3.2 eingeführt. Die Bezeichnungen "Cxy" sind chronologische Nummerierungen der CVD-Synthesen.

Übersicht der ausgewerteten Daten der CVD-Synthese-Statistik: Hier wird der Einfluss der Kohlenstoffzufuhr auf die Dichte und die Struktur des AGs untersucht. Es stehen hierfür ca. 40 CVD-Synthesen zur Verfügung, bei denen Massen der ZnO-Template, Toluol-Injektionsraten und resultierende Massen der AGs erfasst sind. Um teils mehr Daten auswerten zu können, wird in Kauf genommen teilweise auch leicht abweichende CVD-Parameter zu zulassen. Für diesen Kompromiss werden folgend 4 Klassen verschiedener "Verlässlichkeit" eingeführt. Jede Klasse erbt dabei die Ausschlusskriterien der vorherigen Klasse:

- Die Klasse mit der höchsten Anzahl von Datensätzen wertet alle CVD-Synthesen nach der internen Prozessnummer "C78" aus, wenn diese ein vergleichbares Profil aus T , t_{inject} , V_{gases} besitzen. Es sind für jedes Intervall der Temperaturen Abweichungen von max. $\Delta t = \pm 30$ min zugelassen. Ausgenommen ist hier die 900 °C-Phase, die stets $t = 60$ min betrug.

Inkludierte Daten dieser Klasse: 45 CVD-Prozesse und 297 ZnO/ AG-Proben.

- Die 2. Klasse schließt alle CVD-Synthesen mit $m_{ZnO} > 2,5$ g pro Prozess aus. Grund hierfür ist, dass festgestellt wurde, dass Massen, Dichten u. Reinheiten von AGs bei Prozessen mit $m_{ZnO} > 2,5$ g nicht vergleichbar mit allen anderen Prozessen geringerer Einwaagen sind. Es ist hier mit vielen Residuen von ZnO und zerschnittenen Graphitschichten zu rechnen.

Inkludierte Daten dieser Klasse: 35 CVD-Prozesse und 241 ZnO/AG-Proben.

- Die 3. Klasse beinhaltet nur Synthesen mit exakt $t = 3$ h Infektionszeit von Toluol. In den vorherigen Klassen waren Abweichungen von max. $\Delta t = \pm 30$ min zugelassen.

Inkludierte Daten dieser Klasse: 26 CVD-Prozesse und 189 ZnO/AG-Proben.

- Die 4. Klasse beinhaltet nur 7 CVD-Prozesse. In diesen Prozessen wurden ZnO-Template mit exakt gleichem Volumen, exakt gleicher Herstellungs-Charge (folgend "Batch"), jedoch abgestuften Dichten der

Template genutzt. Hierdurch sollen etwaige Schwankungen zwischen verschiedenen CVD-Prozessen reduziert werden, da in einem einzigen CVD-Prozess verschiedene Dichten von ρ_{ZnO} genutzt werden.

Inkludierte Daten dieser Klasse: 7 CVD-Prozesse und 45 ZnO/AG-Proben.

Die vier Klassen sind in den Abbildungen in Graustufen kodiert: Die hellsten Symbole stellen die unzuverlässigste Klasse und schwarze Symbole die verlässlichste Klasse dar; vgl. Abb. 6.22-6.26. Zur Analyse der Abhängigkeiten von m_{AG} zu m_{ZnO} und der Kohlenstoffzufuhr wird Bezug auf drei verschiedene normierte Injektionsraten von Toluol genommen:

'Injection $rate_0$ ': Absolute Injektionsrate in dem CVD-Prozess:

$$rate_0 = \dot{V}_{Toluene} \text{ in } [ml/h]$$

'Injection $rate_1$ ': normiert auf die gesamte Masse AG pro Prozess:

$$rate_1 = \frac{\dot{V}_{Toluene}}{\sum m_{ZnO}} \text{ in } \left[\frac{ml/h}{g} \right]$$

'Injection $rate_{2_i}$ ': normiert die ' $rate_1$ ' auf den tatsächlichen Gewichtsanteil jeder *einzelnen* ZnO-Probe im CVD-Prozess $\left(\frac{m_{ZnO,i}}{\sum m_{ZnO}} \right)$. Hierdurch werden etwaig verschiedene Dichten des ZnOs in einem CVD-Prozess berücksichtigt. In den Diagrammen der Abb. 6.22 werden die Datenpunkte, die bei Bezug ' $rate_1$ ' noch vertikal aufgereiht sind, nun auf ihre tatsächliche Kohlenstoffzufuhr aufgefächert.

$$rate_{2_i} = rate_1 \cdot \frac{m_{ZnO,i}}{\sum m_{ZnO}} = \frac{\dot{V}_{Toluene}}{\sum m_{ZnO}} \cdot \frac{m_{ZnO,i}}{\sum m_{ZnO}} \text{ in } \left[\frac{ml/h}{g} \right]$$

Der Datenbestand bisheriger AG-Synthesen ist in Abb. 6.22 zusammengefasst. Die Darstellung von 12 Diagrammen soll Einblick in die Auswahl der zu wählenden Normierung geben. Auf den Abszissen der Diagramme sind die Raten ' $rate_0$ ' bis ' $rate_{2_i}$ ' zu finden (horizontal 3 Spalten). Die Ordinaten der Diagramme zeigen einmal die resultierenden AG-Massen m_{AG} und einmal das Verhältnis m_{AG}/m_{ZnO} für die verschiedenen Normierungen der Injektionsraten. Die Diagramme 6.22a-f zeigen alle Datenpunkte in voller Skalierung. Die Diagramme 6.22g-l zeigen die selben Datenpunkte in anderer Skalierung. Hier ist der Ausschnitt auf den inhaltlich sinnvollen Bereich begrenzt. Offensichtliche Ausreißer, z.B. durch ZnO-Residuen, sind dort nicht mehr zu sehen.

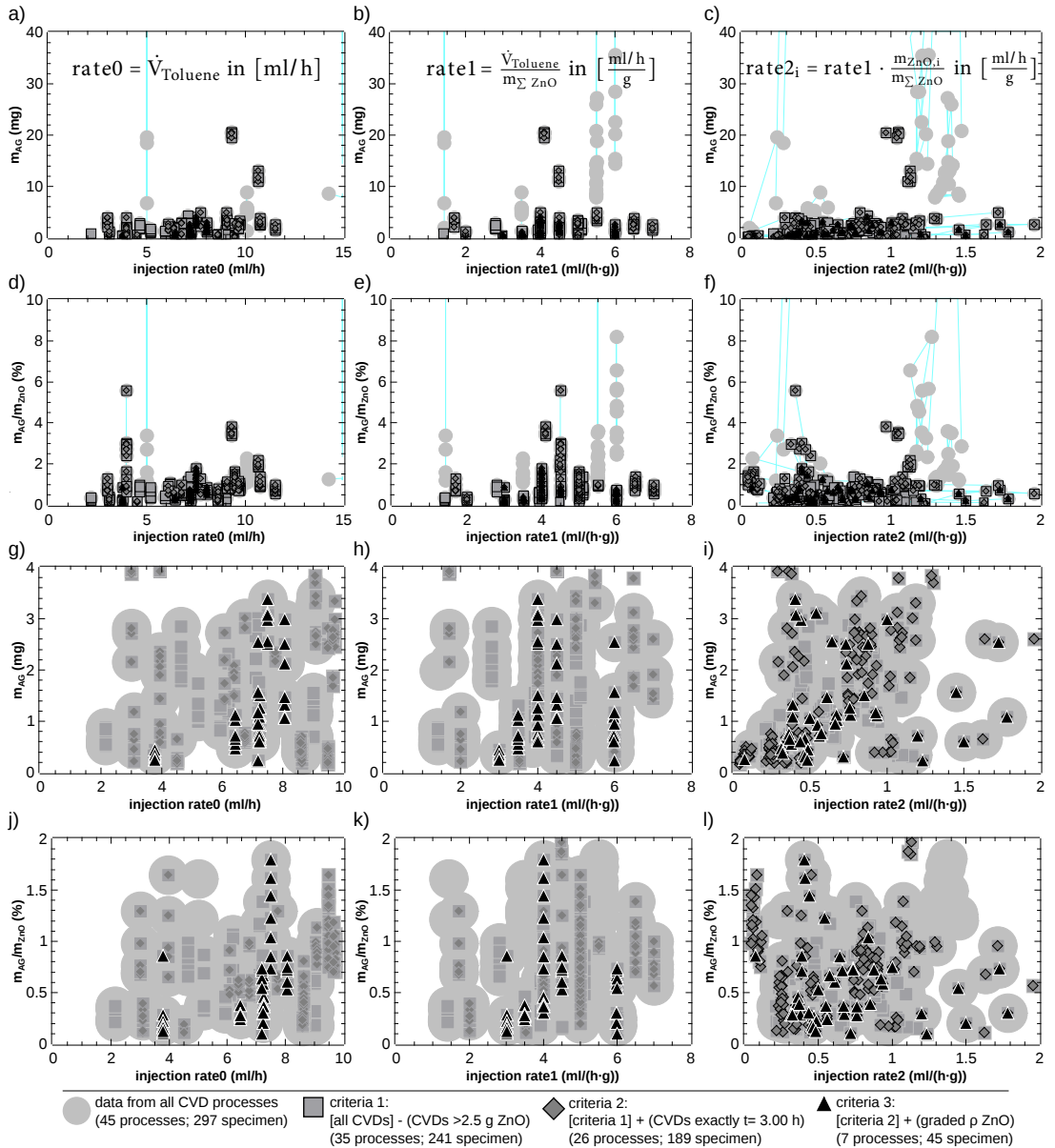


Abb. 6.22: Übersicht über verschiedene Normierungen der Toluol-Injektionsrate, der Massen des Aerographits m_{AG} und dem Verhältnis m_{AG}/m_{ZnO} . Die Zusammenstellung dient der Auswahl einer geeigneten Normierung für den CVD-Prozess, um eine selektive Auswahl der Dichten und Varianten von AGs zu ermöglichen. a-f) 6 Plots in vollständiger Skalierung aller Daten. g-l) 6 Plots für den relevanten Bereich der Synthesen. Die Normierung nach der 'injection rate $_{2_i}$ ' scheint aktuell die sinnvollste Bezugsgröße zu sein; vgl. Erläuterungen im Fließtext. Die verschiedenen Graustufen der Datenpunkte repräsentieren verschiedene "Verlässlichkeitsklassen"; vgl. Definitionen im Fließtext.

Die 'rate $_{2_i}$ ' ist bisher die einzige sinnvolle Bezugsgröße für die a priori Auswahl von zu erzeugenden AGs. Die Abb. 6.23 zeigt daher nochmal m_{ZnO} und m_{AG}/m_{ZnO} über der 'rate $_{2_i}$ ' im Detail. In Abb. 6.23a sind lineare Fits für die beiden "zuverlässigsten" Datenklassen eingezeichnet. Aktuell wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis m_{AG}/m_{ZnO} bei der Normierung auf 'rate $_{2_i}$ ' invariant sein sollte. Aktuell können die resultierenden Massen (oder Dichten) von AGs durch die folgende Abhängigkeit beschrieben werden:

- $m_{AG} \approx 1,5-3,2 \text{ mg} \cdot rate_{2_i} / (\text{ml}/(\text{h} \cdot \text{g}))$

Interessant ist die Betrachtung, wann welche der drei Hauptvarianten von AGs auftritt. Die Toluol-Injektionsrate bestimmt die Variante⁶⁷. Erwartungsbereiche der Varianten HF-AG, CS-AG und CS-F-AG sind in den Abb. 6.24 -6.26 zusammengefasst. Es sind jeweils exemplarische SEM-Aufnahmen von AGs gezeigt, die strukturell Übergänge zwischen den Varianten repräsentieren.

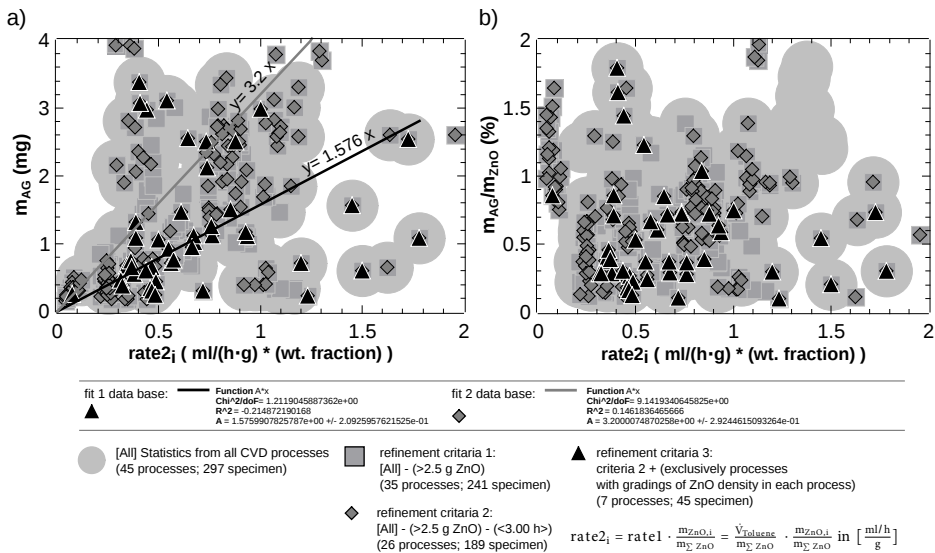


Abb. 6.23: Hier sind die Größen m_{AG} und m_{AG} / m_{ZnO} über die normierte Toluol-Injektionsrate 'rate2_i' gezeigt. Für die beiden "zuverlässigsten" Datenklassen sind lineare Fits gezeigt. Normierung und "Verlässlichkeitsklassen" sind im Fließtext erläutert.

⁶⁷Für HF-AGs und CS-F-AGs existieren zwar abweichende, optimierte Prozessführungen (Zeiten, Temperaturen, wichtig: Konzentration H₂ vgl. CVD-Profile im Anhang), jedoch lassen sich alle drei Varianten in das hier gezeigte universelle Parameter-Set einordnen.

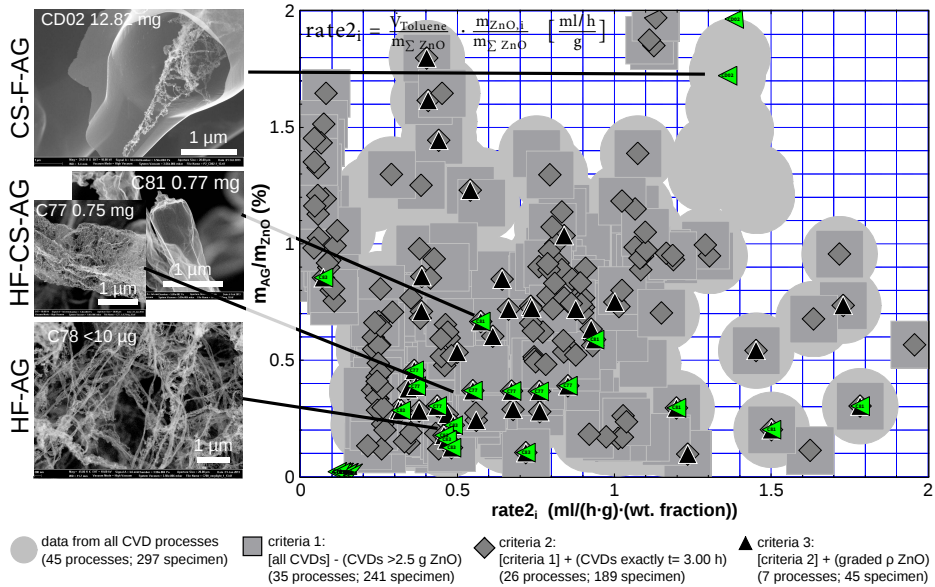


Abb. 6.24: Diagramm zur Statistik der CVD-Prozesse. Das Diagramm zeigt m_{AG}/m_{ZnO} versus der normierten Toluol-Einspritzrate $'rate2_i'$. Es sind SEM-Aufnahmen von AG aus Prozessen gezeigt, die "Übergänge" zwischen den verschiedenen AG-Varianten bilden. Bei $m_{AG}/m_{ZnO} \lesssim 0,5\%$ ist vorwiegend mit dem HF-AG, ab $m_{AG}/m_{ZnO} > 1\%$ ist dem CS-AG, ab $m_{AG}/m_{ZnO} > 1,7\%$ mit ersten CS-F-AGs zu rechnen. Normierung und "Verlässlichkeitsklassen" sind im Fließtext erläutert.

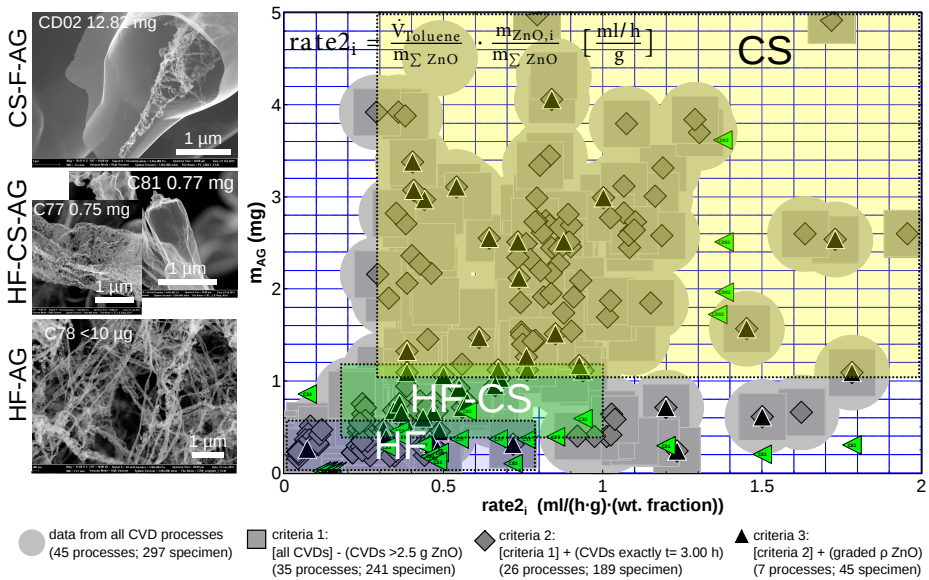


Abb. 6.25: Hier sind die Massen der AGs m_{AG} versus der normierten Toluol-Einspritzrate $'rate2_i'$ gezeigt. SEM-Aufnahmen zeigen AGs die nahe bisheriger identifizierter Grenzen zwischen den Hauptvarianten liegen. Die Volumina der AGs betragen meist $V = 1 \text{ cm}^3$. HF-AGs werden meist bei $m_{AG} < 0,75 \text{ mg}$, CS-AGs meist bei $m_{AG} > 1 \text{ mg/cm}^3$ beobachtet. Bisherige minimale Probenmasse eines CS-AGs liegt bei $m_{AG} = 0,75 \text{ mg}$. Sehr selten wurden einzelne geschlossenwandige Tetrapoden bei Probenmassen von $m_{AG} = 0,35 \text{ mg}$ beobachtet. Normierung und "Verlässlichkeitsklassen" sind im Fließtext erläutert.

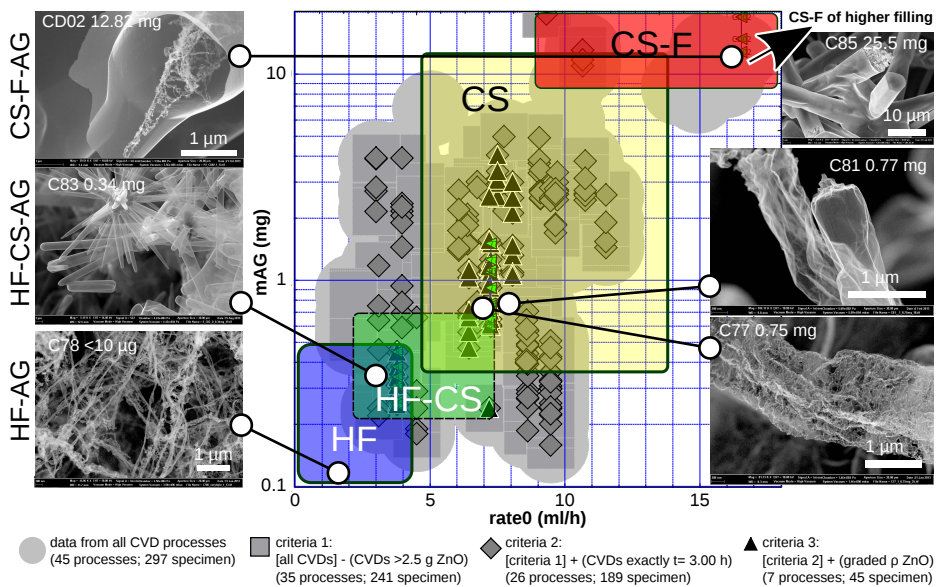


Abb. 6.26: Hier sind die absoluten Aerographitmassen m_{AG} und die absolute Rate der Toluol-Injektion ' $rate_0$ ' im CVD-Prozess gezeigt. Die Massen sind logarithmisch aufgetragen, um nicht nur den Übergang HF-AG zu CS-AG, sondern auch den Übergang von CS-AGs zu CS-F-AGs darzustellen. Normierung und "Verlässlichkeitsklassen" sind im Fließtext erläutert.

Zur Abhängigkeit der AG-Massen von der Positionierung im CVD-Prozess: In einigen wenigen Synthesen kam aufgrund untereinander abweichender Massen der AGs die Frage nach dem Einfluss der Positionierung der ZnO-Template auf dem Si-Wafer auf. Dieser Aspekt ist im Anhang anhand vorhandener Synthese Daten betrachtet; vgl. Diagramme in Abschn. 7.3.10. Vorläufiges Ergebnis ist, dass - *zumindest bei Prozessen mit Einwaagen* $m_{ZnO} < 2,5 \text{ g pro Prozess}$ - kein signifikanter Einfluss der Positionierung von ZnOs auf die resultierenden Massen der AGs gegeben ist. Diese Aussage bezieht sich nur auf die Positionierung quer zur Gasanströmung und quer zum axialen Verlauf des Quarzglasrohres. Werden Aufgrund einer großen Anzahl viele AG-Template in mehreren Reihen genutzt, weisen die hinteren AGs stets mehr Residuen aus ZnO auf. Teilweise unterscheidet sich auch die Belegung mit Kohlenstoff.

Ausblick Statistik von CVD-Prozessen: Diese Arbeit konnte nur einen Parameter, die Kohlenstoffzufuhr studieren. Zum jetzigen Zeitpunkt ist es möglich gezielt bestimmte Varianten (HF-AG, CS-AG, CS-F-AG) und Dichten des AGs einzustellen. Der Prozess muss künftig universell übertragbar auf andere Aufbauten und andere ZnO-Partikel gemacht werden.

Zur Stabilisierung der Synthese sind folgende Arbeitsinhalte von hoher Priorität:

1. Ein Wissen über die Wachstumskinetik würde den Umfang zu evaluierender Parameter am effektivsten, ohne Notwendigkeit vieler Synthese-Studien, einschränken. Entsprechend sind Beobachtungen, wann welche Teilprozesse (vgl. ZnO-Abbau, Nukleation) ablaufen wissenschaftlich und praktisch von höchster Priorität. Zeitlich fein gestufte Abbrüche der Synthesen und Analysen via SEM, TEM, XRD sind vorzunehmen, da in situ Studien experimentell kaum zugänglich gemacht werden können.
2. Bisher sind die Parameter-Profile der CVD-Prozesse für die Auswahl der Varianten (HF-AG, CS-AG, CS-F-AG) und ihrer jeweiligen Dichten nicht universell. Sie sind nur "Rezepte" für einen konkreten experimentellen Aufbau. Die Parameter sind auf weitere CVD-Reaktoren zu übertragen. Es ist anzustreben "Umrechnungsfaktoren" zu erarbeiten. Betrachtungen z.B. zu geänderten Probenkammervolumen, Geschwindigkeiten u. Konzentrationen der Prozessgase sind sinnvoll.
3. Die AG-Synthese wurde bisher ausschließlich mit ZnO aus der Labor-Produktion der CAU betrieben. Die eingeführte Normierung der Prozesse auf die Toluol-Injektionsrate ist daher vmtl. nur eine Näherung für bisherige ZnO-Partikel. Es wird damit gerechnet, dass inneren Krümmungen und der spezifischen Oberflächen A_{ZnO} / m_{ZnO} die Abscheidung von Graphit stark beeinflussen. Die Charakterisierungskette für ZnO-Template ist künftig auszubauen.

6.3.2 Zusammenführung der CVD-Statistiken mit dem Wachstumsmodell

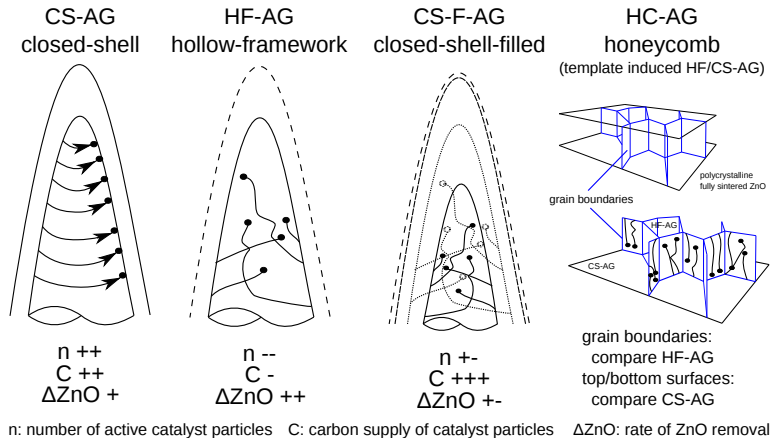


Abb. 6.27: Schema zur mutmaßlichen Entstehung der verschiedenen Varianten des Aerographits. Hier sollen qualitativ die atmosphärischen Bedingungen in den CVD-Prozessen mit der bisher angenommenen Kinetik korreliert werden. Es ist schematisch ein Arm eines Tetrapoden gezeigt. Es sind angenommene Richtungen und Anzahlen von Nukleationspartikeln skizziert, die zu den folgenden Varianten führen: HF-AG, CS-AG, CS-F-AG und HC-AG*. Es sind folgende Symbole zur Beschreibung der Wachstumsbedingungen gegeben: “+” und “-“: Stärke und/oder Anzahl. “n=“: Anzahl aktiver Nukleationspartikel. “C=“: Kohlenstoffversorgung. “ ΔZnO =“: Geschwindigkeit des ZnO-Abbaus. *HC-AG ist hier zur Komplettierung skizziert; vgl. Einführung bei den Abb. 6.30-6.31

Nach Einführung der Varianten des AGs, dem vorläufigem Wachstumsmodell und den Daten zur CVD-Synthese, müssen diese zusammengeführt werden; vgl. jeweils Abschnitte 4.3.1, 6.2.1, 6.3.1. Kernfrage ist dabei: Wann entsteht welche AG-Variante? Das heißt, wie lassen sich die angenommenen Teilprozesse des Wachstumsmodells mit den experimentellen CVD-Parametern korrelieren?

Zusammenfassung: Varianten des AGs u. Beeinflussung via CVD-Parameter

Sollten sich die Hypothesen des Wachstumsmodells bewahrheiten, ist die Entstehung der verschiedenen Varianten des Aerographits vereinfachend nur eine Frage des Wechselspieles von: 1.) der Entstehung einer Population nukleationsfähiger Partikel, 2.) der Versorgung dieser mit Kohlenstoff, 3.) der Bewegungsfähigkeit dieser in Wechselwirkung mit Templat und bereits entstandenem Kohlenstoff sowie 4.) der Verweildauer bis zum vollständigen Abbau. Im CVD-Prozess bestimmt der Wasserstoff die Freisetzungsrate und Anzahl nukleationsfähiger Partikel aus den Templaten (initiale Phase), die Toloul-Injektionsrate bestimmt die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs durch die Partikel (mittlere Phase), der Wasserstoff bestimmt die Abbaurate bzw. Verweildauer der Partikel im Prozess (Endphase).

Closed-shell Aerographit (CS-AG):

Es wird angenommen, dass ein CS-AG bei einer großen Anzahl (örtlich u. zeitlich) von nukleierenden Partikeln, bei guter Kohlenstoffversorgung und bei einer mittleren ZnO-Abbaurate entsteht; vgl. Abb. 6.27a; vgl. Parameter Abb. 6.21. Folgende Vorstellung sei gegeben: Nur durch eine hohe Anzahl von nukleierenden Partikeln kann eine ausreichende örtliche Dichte von C-Filamenten entstehen, die sich zu geschlossenen Graphithüllen vereinigen. Diese kritische Dichte zur Bildung von geschlossenen Schichten, die die ehemalige ZnO-Geometrie umschließt, setzt dabei eine mittlere bis hohe Versorgung mit Kohlenstoff voraus. Für die geometrische Abbildung darf das ZnO-Templat dabei nur mit geringer bis mittlerer Geschwindigkeit entfernt werden.

Hollow-framework Aerographit (HF-AG):

Es wird angenommen, dass ein HF-AG bei einer kleinen Anzahl (örtlich u. zeitlich) von nukleierenden Partikeln, bei geringer Kohlenstoffversorgung und hoher ZnO-Abbaurate entsteht; Abb. 6.27b; vgl. Parameter HF-AGs Abb.

7.11. Eine niedrige Kohlenstoffversorgung und/oder Populationsdichte der nukleierenden Partikel verhindert im Gedankenmodell ein Auftreten des 'knitting-effects'. Unterstützend wird die Wirkung einer aggressiveren (Erhöhung H_2 und Temperatur) CVD-Atmosphäre erachtet, die eine lange Verweildauer der Nukleationspartikel verhindert.

Closed-shell-filled Aerographit (CS-F-AG):

Es wird angenommen, dass ein CS-F-AG bei einer großen Anzahl (örtlich u. zeitlich) von nukleierenden Partikeln, bei sehr hoher Kohlenstoffversorgung und bei einer höheren (gegenüber CS-AG) ZnO-Abbaurate entsteht; Abb. 6.27c; vgl. Parameter CS-F-AGs Abb. 7.12. Es wird angenommen, dass eine gewisse Anzahl von Partikeln die äußere Schicht der CS-F-AGs über den 'knitting-effect' bildet. Insbesondere gegenüber CS-AG wird mit einer leicht aggressiveren ZnO-Entfernung gerechnet. In der Vorstellung kommt es, ausgehend von inneren ZnO-Fragmenten, zu einer Nukleation von Kohlenstoff. Hierfür müssen die äußeren Wände nicht ganz verschlossen sein, um eine hohe Kohlenstoffversorgung im Inneren der typischen Tetrapoden-Arme zu gewährleisten. Es wird somit angenommen, dass die inneren C-Filamente (bei niedrigerer Kohlenstoffzufuhr als CS-AG, also ähnlich HF-AG) von einer Population von Nukleationspartikel hervorgerufen werden, die von ZnO-Fragmenten gelöst werden. Im direkten Vergleich zu CS-AGs können hier die Inneren Partikel nukleieren, da absolut mehr Kohlenstoff zugeführt wird.

Honeycomb Aerographit (HC-AG):

Die Variante HC-AG ist eine hybride Struktur aus CS-AG und HF-AG. Die Struktur wird später vorgestellt, nachdem hier seine mutmaßliche Entstehung beschrieben wird. Grund für die gemischte HF-AG und CS-AG Struktur ist, dass beim HC-AG via der Templat-Geometrie örtlich verschiedene atmosphärische Bedingungen (vgl. CS-AG; HF-AG) induziert werden. Dieses führt zu HF-AG (innen) und CS-AG (außen). Ausgangsmaterial für HC-AGs ist ein solider polykristalliner Film aus ZnO ($d < 10 \mu\text{m}$). Die Körner erstrecken sich in Dickenrichtung prismatisch durch die Filme. In der lateralen Ebene sind sie durch polygone Korngrenzen getrennt.

Es wird angenommen, dass die Außenschichten einer hohen Exposition von Kohlenstoff- und Wasserstoff ausgesetzt sind. Es folgt die Ausbildung einer CS-AG-Struktur. Es wird angenommen, dass im CVD-Prozess an den Korngrenzen bevorzugt ZnO entfernt wird, d.h. dass dort eine hohe Dichte an Nukleationspartikeln vorliegt. Durch die äußeren Schichten und benachbarten Körner sind diese jedoch von einer guten Versorgung mit Kohlenstoff abgeschnitten. Die an den Korngrenzen aktiven Partikel können während ihrer Verweildauer in der CVD-Atmosphäre daher nur die bandartige HF-AG-Struktur abscheiden. Die Decklagen der Filme sind gut mit Kohlenstoff versorgt und es kommt zur Ausbildung von geschlossenen Graphitschichten (CS-AG). Auch bei diesen geschlossenen Decklagen wird aber davon ausgegangen, dass sie sich über eine Vereinigung von C-Filamenten gebildet haben; vgl. CS-AGs. Der 'knitting-effect' kann experimentell einfach auf den planaren Ebenen der Proben gefunden und beobachtet werden; vgl. Abb. 6.31.

Die bisherige Vorstellung zum Wachstumsmodell ist nun komplett eingeführt. Als abschließende Graphik sind mutmaßliche Beobachtungen der einzelnen Teilhypothesen in der Abb. 6.28 gezeigt. Es handelt sich dabei um SEM- und TEM-Aufnahmen, die die bisherig vermuteten Effekte gut repräsentieren. Man vergleiche die Analogie der Abb. 6.28 zu dem einleitenden Schema der Abb. 6.7. Alle Thesen müssen künftig widerlegt oder bestätigt werden.

Kritik: Besonders kritisch anhand bisherigem Literaturwissen ist die Vereinigung von C-Filamenten zu größeren, lateral zusammenhängenden Graphitschichten zu belegen. Im Anhang finden sich drei weitere Abbildungen zum 'knitting & merging'-Mechanismus (vgl. bereits hier gezeigt: Abb. 6.10). In Abb. 7.14 ist die örtlich nahe Koexistenz von offenen -und geschlossenen Graphitstrukturen zu erkennen. In Abb. 7.15 ist der kontinuierliche Übergang von C-Filamenten (HF-AG an Tetrapoden-Spitze) zu geschlossenem Graphit (CS-AG nahe Tetrapoden-Basis) gezeigt. Die Abb. 7.16 sammelt weitere Belege für das 'knitting & merging'.

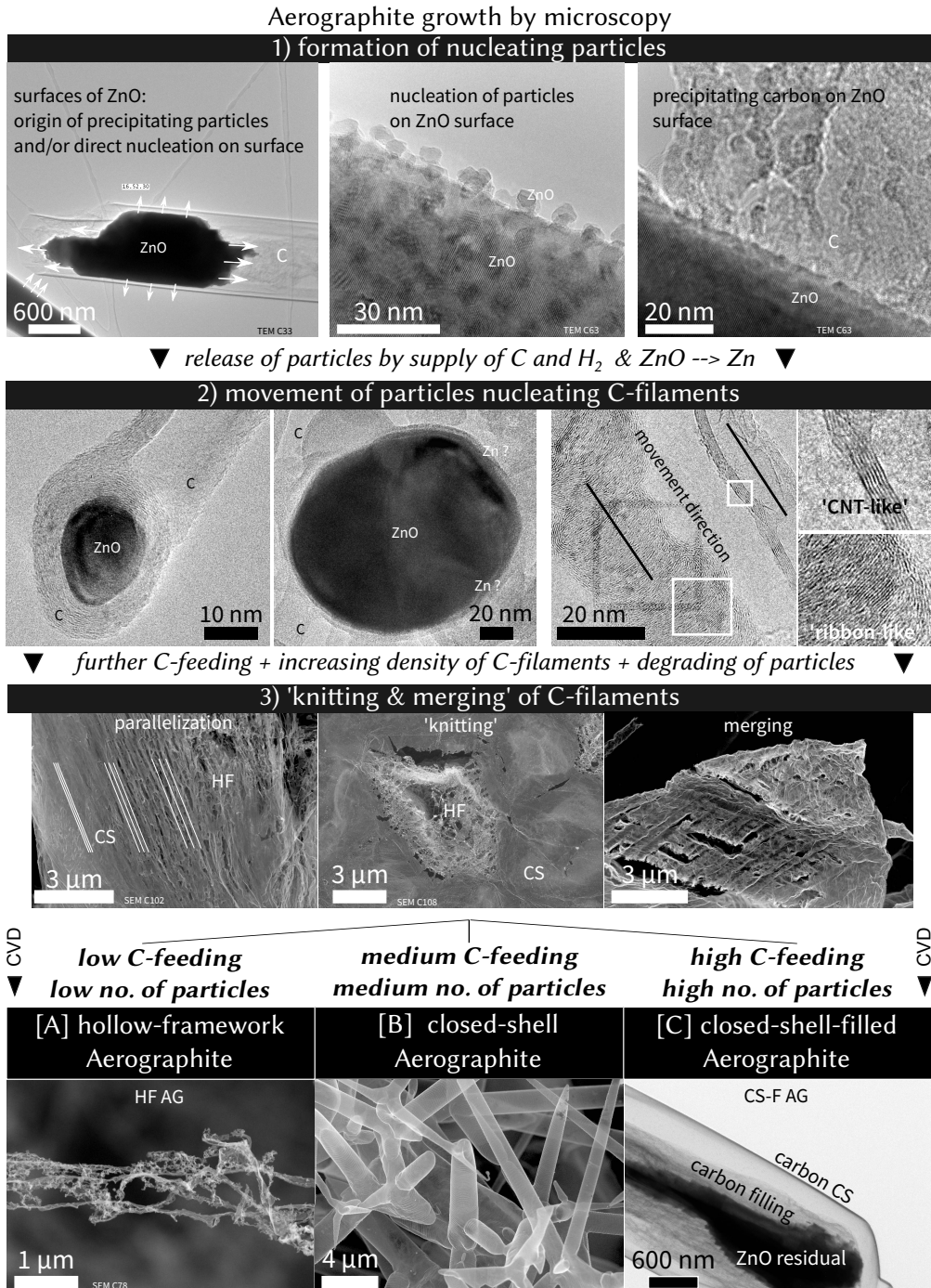


Abb. 6.28: Der Ablauf der Entstehung von Aerographits anhand SEM- u. TEM-Aufnahmen*. Man vergleiche das Schema der Abb. 6.7. 1. Reihe: Mutmaßliche Beobachtungen von Quellen nukleierender Partikel. 2. Reihe: HRTEM-Aufnahmen von Partikeln, die Kohlenstoff abscheiden. 3. Reihe: Mutmaßliche Beobachtungen von Kohlenstoff-Filamenten, die sich zu geschlossenen Graphitschichten vereinigen; vgl. 'knitting & merging'-Mechanismus. 4. Reihe: Via der CVD-Parameter können Freisetzungsraten u. Abbauraten von Nukleationspartikeln sowie deren Versorgung mit Kohlenstoff beeinflusst werden. Es resultieren - je nach Prozessführung - die drei Hauptvarianten des Aerographits. *Kontrast/Schärfung für Druck modifiziert

Das HC-AG Das HC-AG ist ein Hybrid aus den Varianten CS-AG und HF-AG. Das HC-AG wird als wichtige Stütze für das vorgeschlagene Wachstumsmodell erachtet; vgl. Abb. 6.27. Abb. 6.29 führt in die Synthese und Struktur ein: Ausgangsmaterial ist ein vollständig gesinterter polykristalliner Film aus ZnO; vgl. Abb. 6.29a-c. Die resultierenden HC-AGs sind mechanisch flexibel, duktil, reißfest⁶⁸. Sie können als Film leicht vom Si-Wafer abgezogen werden. Die polykristalline Struktur des Templates kann in dem resultierenden AG wieder erkannt werden, da an ehemaligen Korngrenzen ein erhöhter Materialkontrast im SEM vorliegt; vgl. Abb. 6.29d-f. In den Seitenansichten (vgl. Abb. 6.29g-h) lassen sich die Deckschichten aus CS-AG und inneren Füllungen aus HF-AG erkennen. Der hier gezeigte Film weist eine Dicke von etwa $d \approx 4 \mu\text{m}$ auf; vgl. Abb. 6.29g. Auf den planaren Deckflächen des HC-AG kann der mutmaßliche 'knitting & merging'-Mechanismus einfacher, als z.B. in tetragonalen AGs, ausfindig gemacht werden; vgl. Abb. 6.31.

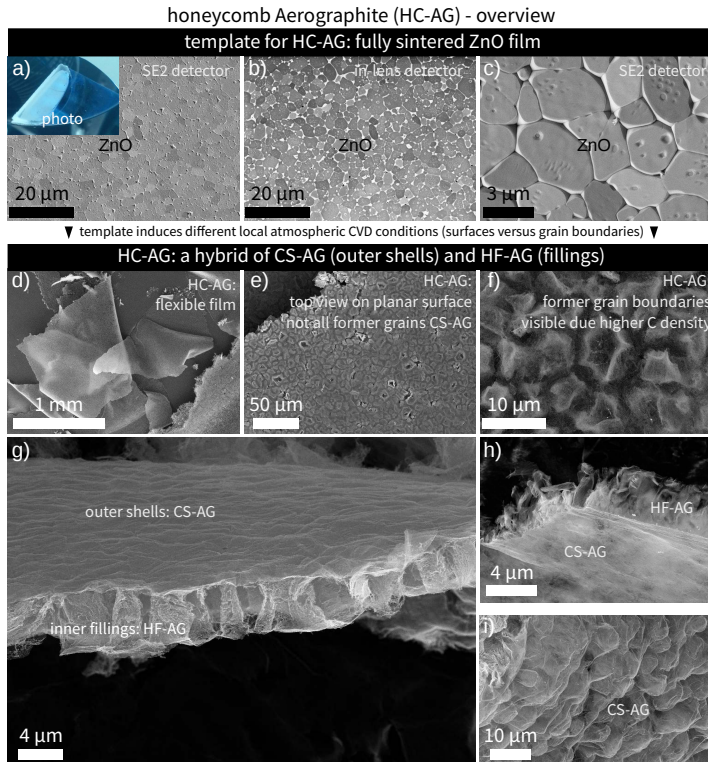


Abb. 6.29: a-c) SEM-Aufnahmen vom ZnO-Templat für das HC-AG. d-f) Die ehemaligen Korngrenzen des ZnO-Templats sind bei der resultierenden HC-AG Struktur durch unterschiedliche Dichten der Kohlenstoffabscheidung erkennbar. h-i) Die Deckflächen des HC-AGs weisen eine geschlossene Graphitschicht auf (CS-AG). Im Inneren ist an den Orten ehemaliger Korngrenzen eine "säulenartige" Struktur aus C-Filamenten zu erkennen (HF-AG).

⁶⁸Die HC-AG Struktur wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht quantitativ mechanisch charakterisiert.

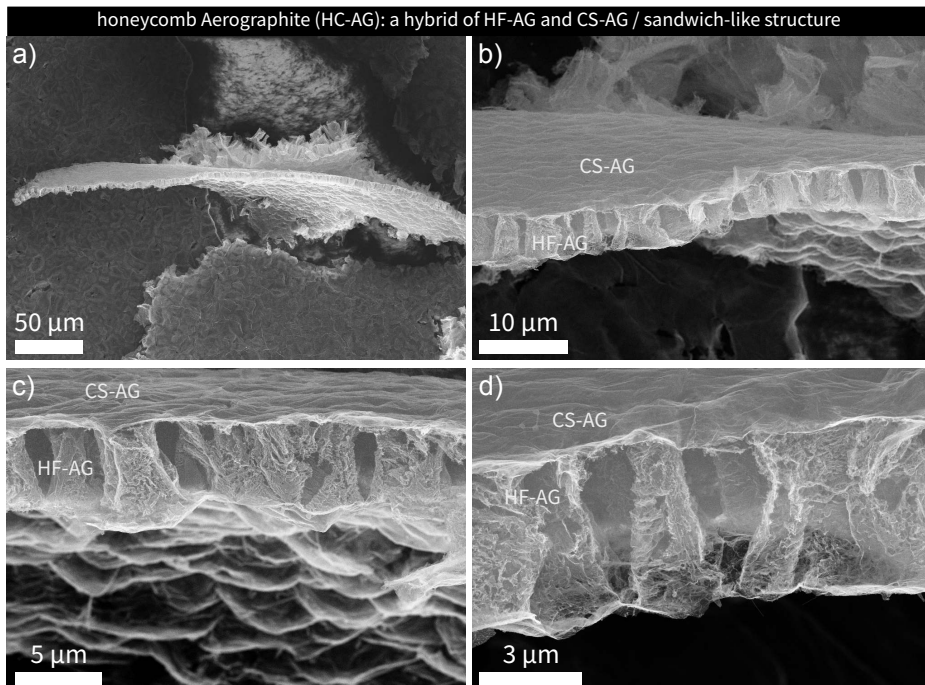


Abb. 6.30: SEM-Aufnahmen zum HC-AG. a) Fragment eines HC-AG Films das senkrecht zur Bildebene steht. b-c) SEM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Sandwich-artigen Struktur aus einer Mischung von CS-AG (Deckschichten) und HF-AG (Inneres).

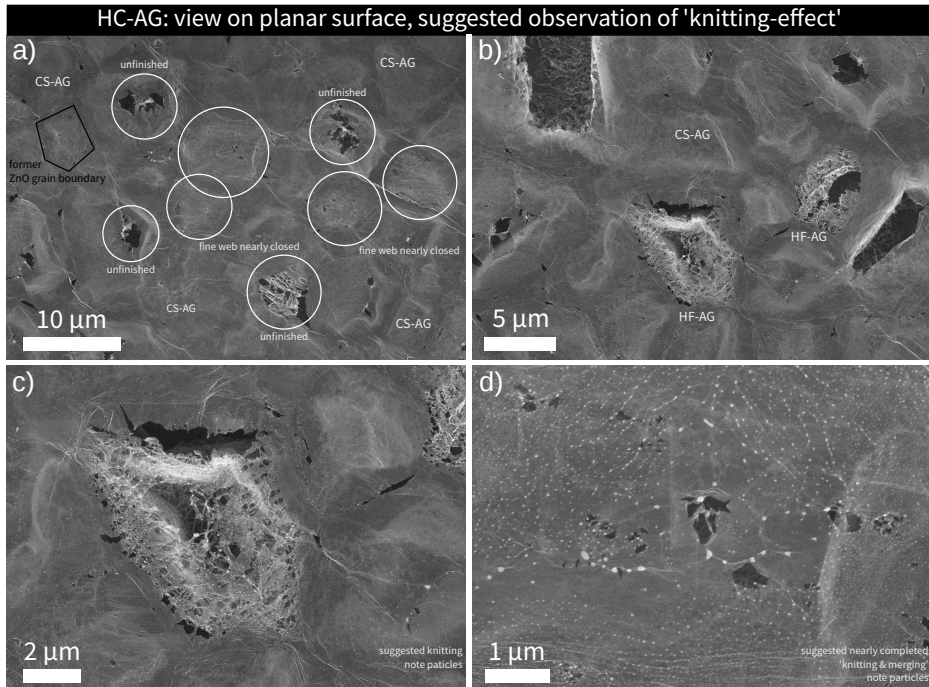


Abb. 6.31: a-d) Auf den planaren Deckflächen des HC-AGs lassen sich ehemalige Korngrenzen des Templates durch Materialkontrast im SEM erkennen. Die meisten Deckflächen in diesem Ausschnitt sind geschlossene Graphitschichten (CS-AG). In einigen Bereichen kann der sogenannte 'knitting-effect' beobachtet werden: Filamente aus Kohlenstoff scheinen von soliden Partikeln abgeschieden zu werden (Partikel meist an freien Enden der Filamente). Wie auch beim CS-AG wird angenommen, dass sich die geschlossenen Schichten aus diesen C-Filamenten bilden. b-c) Vergrößerungen eines Bereiches mit vielen Partikeln und C-Filamenten. d) Beinahe geschlossene Graphitschicht, die mutmaßlich aus einzelnen C-Filamenten entstanden ist; vgl. Texturen und Partikel.

6.3.3 Strukturuntersuchungen via TEM

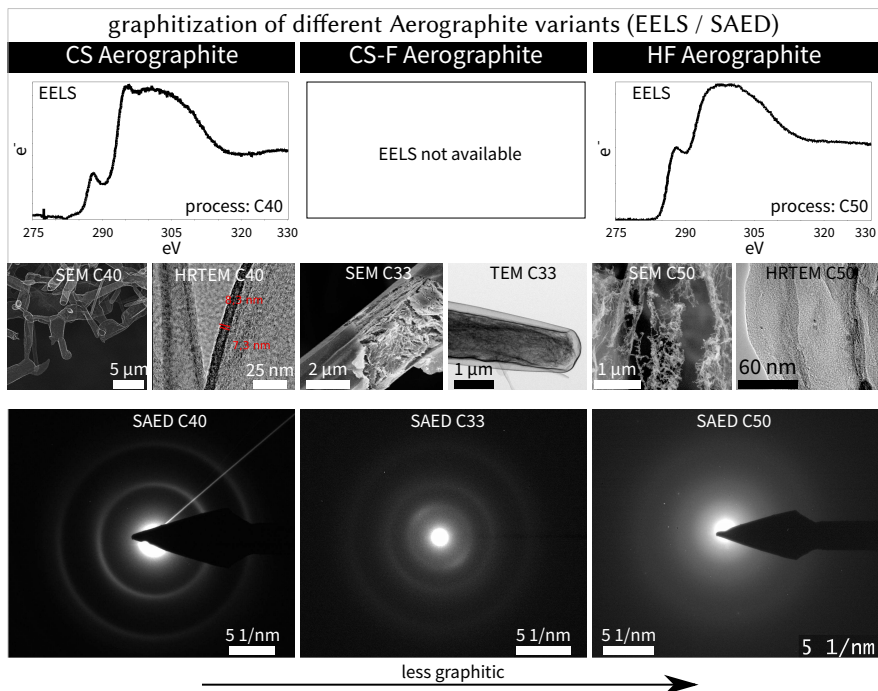


Abb. 6.32: Übersicht von TEM-Aufnahmen, SAEDs, EELS für die drei Hauptvarianten des Aerographits CS-AG, CS-F-AG und HF-AG. Bisher sind ausschließlich die hier gezeigten EELS-Analysen verfügbar. Für CS-AG zeigt das EELS-Spektrum eine dominante sp^2 -Hybridisierung. Für das HF-AG zeigt das EELS-Spektrum eine gemischte sp^2/sp^3 -Hybridisierung. Für CS-AGs zeigen SAEDs meist recht scharf begrenzte Beugungsringe, die den Gitterparametern von Graphit entsprechen. Für CS-F-AGs zeigen bisherige SAEDs eine ähnliche Graphitisierung wie CS-AGs. Für CS-AGs und CS-F-AGs wurden bisher selten eindeutige Texturen beobachtet. Nach IUPAC [33] sind die Wände von CS-AGs und CS-F-AGs damit als turbostratisches Graphit zu klassifizieren. HF-AGs weisen eine amorphe Struktur in den SAEDs auf. Die gemischte sp^2/sp^3 -Hybridisierung (EELS) lässt eine Klassifizierung des HF-AGs als triviales 'amorphous carbon' nicht zu; vgl. Abschn. 2.3.3. *Graphiken hier für Druck modifiziert; SAEDs nicht quantitativ auswertbar

Es folgt eine Zusammenfassung des Erkenntnisstands zur atomaren Ordnung von AGs via bisher verfügbarer TEM-Analysen⁶⁹ (inkl. EELS, SAEDs). Bisher existieren nur exemplarische Analysen für einzelne Synthesen der Varianten HF-AG, CS-AG und CS-F-AG. Folgende Schlüsse sind nicht als endgültig zu sehen.

Die Abb. 6.32 zeigt EELS-Spektren, BF TEM-Aufnahmen und SAEDs für die Varianten HF-AG, CS-AG und CS-F-AG. Die Beispiele stammen aus den Synthesen mit der internen Denomination C40, C33 und C50. Die AGs sind in der Abb. 6.32 nach abnehmenden Grad der Graphitisierung geordnet. Die EELS-Spektren des CS-AGs weisen auf eine dominante sp^2 -Hybridisierung hin. Die HRTEM-Aufnahme zeigt bei einer Seitenansicht auf einer Hülle eine Wandstärke von ca. 10 nm⁷⁰. Das SAED des CS-AGs zeigt radial recht scharf begrenzte (Homogenität der Gitterabstände) Ringe (keine Textur). Dieses SAED entspricht den Erwartungen des in [154] gezeigten XRD-Spektrums (vgl. [154]) der gleichen Probe. Zusammen mit der Abwesenheit des 002-Reflexes sind die Graphithüllen des CS-AGs als turbostratisches Graphit einzuordnen. Einige andere CS-AGs weisen zum Teil eine höhere Textur als dieses Beispiel auf; vgl. SAEDs in den 'supporting information' von [154]. Bisher lassen sich CS-F-AGs auch als ein turbostratisches Graphit mit mittlerer Ordnung einstufen; vgl. Abb. 6.32.

Am unsichersten sind bisher Aussagen zu den C-Filamenten des HF-AGs. Vorhandene EELS-Spektren zeigen eine

⁶⁹Dieser Abschnitt setzt ein genaues Studium des Abschnittes 2.3.3 voraus. Insbesondere sind folgende Abbildungen von hoher Relevanz: Abb. 2.9, ternäres Diagramm in Abb. 2.10, TEM-Aufnahmen in Abb. 2.13, 2.16, 2.11, 2.12.

⁷⁰Vgl. PDF-Version der Dissertationsschrift oder [154] inkl. 'supporting information'.

gemischte sp^2/sp^3 -Hybridisierung. Die wenigen SAEDs von HF-AGs weisen bisher keine diskreten Gitterreflexe auf, d.h. es liegt eine amorphe Struktur vor. Auch HRTEM-Aufnahmen zeigen quasi keine geordneten 'fringes'. In einigen Synthesen von HF-AGs wurden an manchen Orten aber auch CNT-artige und Ribbon-artige innere 'fringes' gefunden; vgl. Abb. 6.28. Die Häufigkeitsverteilung zwischen "vollständig amorph" und "mit graphitischen fringes" bleibt bisher unklar. Die Kombination von aus amorpher Struktur (SAED, HRTEM), signifikanten Anteilen einer sp^2 -Hybridisierung würde zu einer Klassifizierung zu 'glass-like carbon' führen; vgl. IUPAC [33]. Das bisherige technische Interesse an den CS-AGs (höhere elektr. Leitfähigkeit, experimentelles Handling) führt dazu, dass nur sehr wenige Strukturuntersuchungen zu HF-AGs existieren. Folgende Punkte sind für künftige Arbeiten wichtig:

- Für die Aufklärung des vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus ist es wichtig eine Serie von SAEDs und HRTEM-Aufnahmen von einem AG zu erfassen, welches an der Basis eine CS-AG Struktur und eine HF-AG Struktur zur Spitze eines Tetrapoden besitzt. Hiermit könnte die Hypothese der Vereinigung und des Ausheilens der C-Filamente zu sp^2 -hybridisierten Graphit verifiziert oder falsifiziert werden.
- Der bisherige Widerspruch zwischen Raman-Spektren, die hohe Verhältnisse von I_D/I_G zeigen, zu den bisherigen XRDs, SAEDs, TGAs, die eine mittlere bis gute graphitische Ordnung zeigen, ist vertieft zu untersuchen. Viele AGs weisen bisher ein I_D/I_G -Bandverhältnis in der Größenordnung von Baytubes C150P MWCNTs auf (ca. $I_D/I_G \approx 1,7$). Die thermische Stabilität via TGA ist jedoch bis zu $\Delta T \approx 100^\circ\text{C}$ höher als die der C150P MWCNTs; vgl. [154]⁷¹. Es könnte ein Einfluss von 'graphene edges'⁷² vermutet werden, die auch mit dem derzeitigen Wachstumsmodell vereinbar wären. Eine Überprüfung steht aus.
- Die jüngste entdeckte Variante ist das HC-AG. Bisher existieren keine Untersuchungen via TEM (inkl. EELS, SAEDs) oder XRD. Die SEM-Aufnahmen lassen mit sehr großer Sicherheit darauf schließen, dass die Decklagen dem CS-AG und die inneren Bänder dem HF-AG entsprechen. Dieses muss nochmals via SAEDs und HRTEM-Aufnahmen dokumentiert werden.

Interface ZnO zu Kohlenstoff: Wissenschaftlich bleibt zu klären, ob Kohlenstoff - und in welcher Struktur - auf ZnO oder auf Zn nukleiert? Zudem zu klären ist, ob dieses bevorzugt über Partikel und/oder großflächig auf massiven Oberflächen der Template passiert? Hierzu sind Studien des Interfaces des rezipierenden ZnOs zu C essentiell. Bisherige Analysen können nicht klären, ob eine metallische Zn Zwischenphase auftritt. Weiterhin ist unbekannt, ob der ZnO-Abbau an bestimmten Gitterebenen initiiert wird. Zudem sind Orte/Quellen der vielfach im SEM beobachteten mutmaßlichen Nukleationspartikel bisher unbekannt. Die Abb. 6.35-6.37 sollen Indizien liefern, ohne das ihre richtige Interpretation hier final verifiziert werden kann. Ein Dank sei hier an Frau M. D. (CAU) und Herrn A. L. (CAU) für die Bereitstellung der TEM-Aufnahmen ausgesprochen.

⁷¹Vgl. z.B. TGA von AG in [154] (ca. 640°C) mit C150P MWCNTs in Abb. 4.11 (ca. 550°C) und Literaturdaten (Graphit, GO, r-GOs) in Abb. 2.17.

⁷²Vgl. Abschnitt 2.3.2 und Literatur, wie z.B. [203, 204, 205, 206],[109],[55].

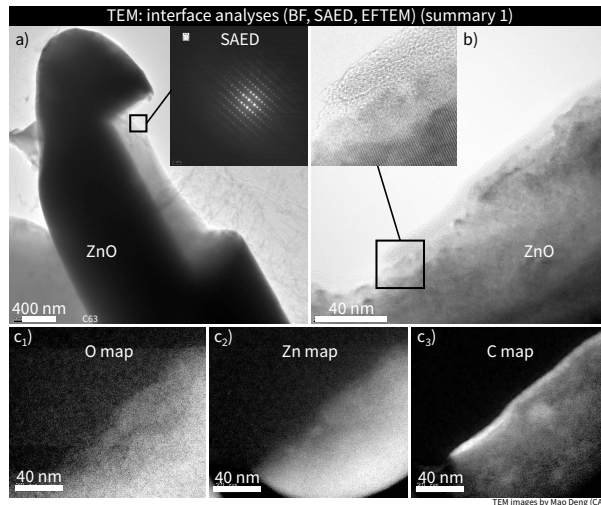


Abb. 6.33: TEM-Analyse am Interface ZnO zu C (unterbrochene Synthese). a) Es ist ein Tetrapoden-Arm (ZnO) mit einem scharf begrenzten Bereich des ZnO-Abbaus zu sehen. Bisher sind keine bevorzugten Gitterorientierungen oder Defekte für initiiierenden Abbau bekannt. b) Bereich einer ZnO-Oberfläche, die mit Kohlenstoff belegt ist. c) Elementenverteilung an dem Interface aus Teillabb. b).

Abb. 6.3.3a zeigt eine BF-TEM-Aufnahme eines ZnO-Armes. Diese Abbaustruktur entspricht einer 'window-like'-Struktur; vgl. Abb. 6.5, [154]. Die elektronentransparente Struktur wurde a priori als Kohlenstoff vermutet. Ein SAED zeigt deutliche Reflexe von ZnO. Es ist daher unklar, ob es sich um ZnO oder C handelt. ZnO-Reflexe sind gegenüber C-Reflexen stark dominant. Möglich wäre daher auch, dass sich kleine ZnO-Partikel im Kohlenstoff befinden. Die Abb. 6.3.3b zeigt ein Interface ZnO zu C an einem massiven Tetrapoden-Arm. Hier ist eine flächige Belegung des ZnOs zu erkennen. Die Kohlenstoffschicht weist keine großen 'fringes' auf und ist daher amorph. Metallisches Zink kann in den hier vorliegenden EF-TEM-Mappings nicht nachgewiesen werden. Man beachte, dass alle TEM-Analysen aber stets ex situ stattfinden⁷³.

Die Abb. 6.35 zeigt weitere Analysen mit zugehörigen SAEDs an einem ZnO-Partikel, das teilweise abgebaut ist. Hier lässt sich eine Überlagerung aus Reflexen von ZnO und von Graphit⁷⁴ in einer dünnen Schicht (vgl. Abb. 6.35b) nachweisen; vgl. SAED in Abb. 6.35d. Bei höherer Vergrößerung der Abb. 6.35b können sphärische Partikel ($d > 20$ nm) nachgewiesen werden; vgl. Originalaufnahme. Die Reflexe identifizieren sie als ZnO. Mit zunehmendem Abstand von einer klar definierten Kante des ZnOs (obere Kante Abb. 6.35b) nimmt die Intensität der ZnO-Reflexe ab. Diese Beobachtungen stehen damit nicht im Widerspruch, dass ZnO-Partikel von soliden ZnO in Kohlenstoffschichten freigesetzt werden. Man vergleiche ähnliche Beobachtungen via SEM in den Abb. 6.10, 6.12.

⁷³Es ist davon auszugehen, dass ex situ (nicht im CVD-Prozess; mit den reduzierenden C und/oder H) etwaige nm-dünne Zn-Schichten wieder zu ZnO oxidieren (Sauerstoff aus Atmosphäre oder ZnO selber) würden.

⁷⁴Radial recht scharf begrenzt: Homogene Gitterparameter, tangentielle Intensitätsunterschiede: präferierte Textur vorhanden.

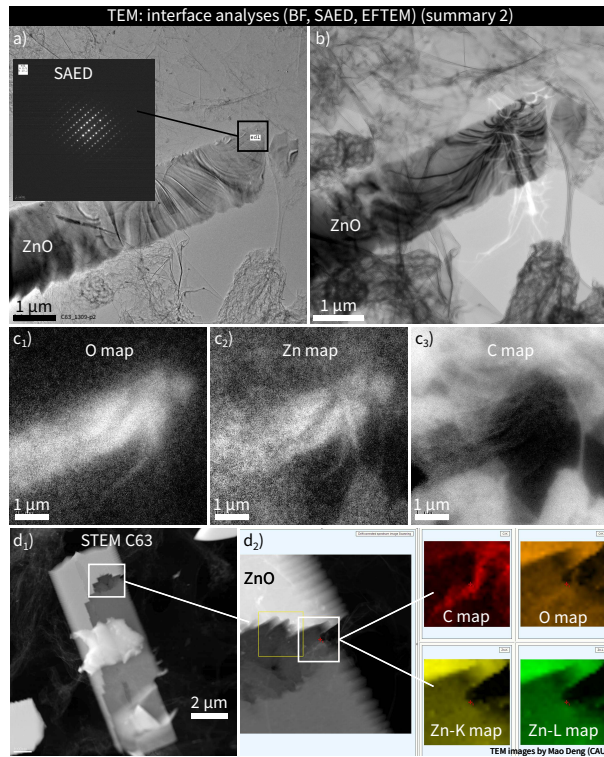


Abb. 6.34: TEM-Analysen am Interface ZnO zu C nach einer unterbrochenen AG-Synthese. Analog zu Abb. 6.33 kann anhand bisheriger SAEDs und EF-TEM, STEMs keine Zink-reiche Phase (ex situ CVD) nachgewiesen werden; vgl. a-c). d) In künftigen STEM-Analysen ist zu klären, ob die hier sichtbare Anreicherung von Kohlenstoff an einer Abbaukante nur ein Artefakt oder eine systematische Beobachtung ist.

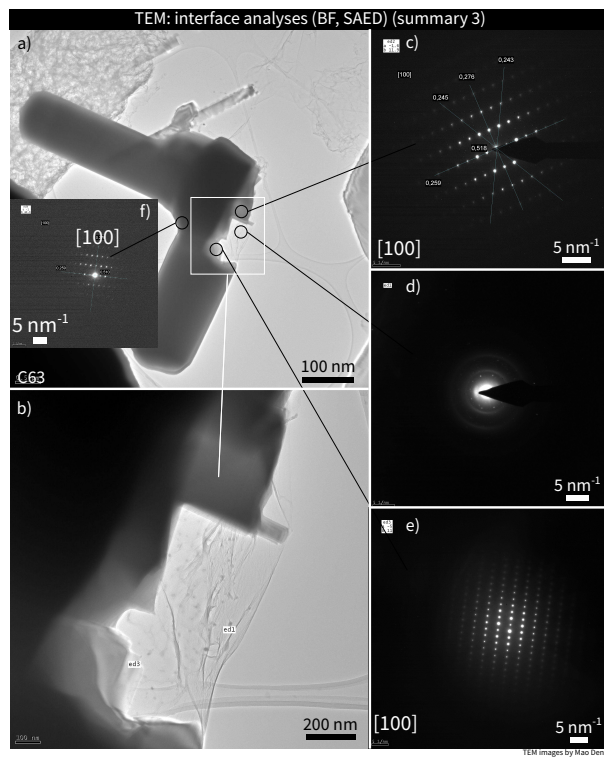


Abb. 6.35: TEM-Analyse an einer Probe aus einem unterbrochenen CVD-Prozess des AGs. Fragment eines ZnO-Tetrapoden mit einer dünnen Kohlenstoffschicht, die sich über eine Abbaukante des ZnOs spannt. Die SAEDs sind im Text erläutert und dienen den Nachweis, dass sich in der Schicht aus Graphit ZnO-Partikel befinden. Vgl. PDF-Dokument: alle Aufnahmen in >2000x2000 px eingebettet.

Die HRTEM-Aufnahmen der Abb. 6.36 könnten ggf. die Entstehung von ZnO-Partikeln zeigen, die die Nukleationspartikel für C-Filamente sind. Bisher sind diese Beobachtungen jedoch die einzigen. In Abb. 6.36a-b sind viele Partikel ($d \approx 10$ nm) auf einer Oberfläche eines massiven ZnO-Partikels zu erkennen. Die Gitterebenen des unterlegenen Substrates setzen sich meist kontinuierlich fort. Nur in einzelnen Fällen ist eine Verdrehung der Gitterebenen festzustellen. Es werden also ZnO-Partikel beobachtet, die sich scheinbar von der Oberfläche herauslösen.

Die Abb. 6.36c zeigt einen Bereich, in dem sich scheinbar Kohlenstoff direkt aus ebenen ZnO-Oberflächen flächig(!) ausscheidet. Die Struktur des Kohlenstoffes ist dabei vollständig amorph⁷⁵. Ein weiteres Beispiel einer direkten Nukleation von Kohlenstoff auf einer ZnO-Oberfläche ist in Abb. 6.36d gezeigt. Hier ist jedoch keine "großflächige" Abscheidung zu erkennen, sondern nur ein Bereich von ca. 4 nm Breite. Partikel, die scheinbar in Kohlenstoff von dem Substrat wegtransportiert werden, sind in den beiden Abb. 6.36e-f zu erkennen. Die Gitterparameter identifizieren⁷⁶ die hier beobachteten Partikel als ZnO; vgl. weiße Kreise in Abb. 6.36e-f.

⁷⁵Keine Aussage über sp^2/sp^3 Hybridisierung; daher beides möglich: "amorpher Kohlenstoff" und 'glass-like carbon'.

⁷⁶Vgl. PDF-Dokument und/oder Originalaufnahme.

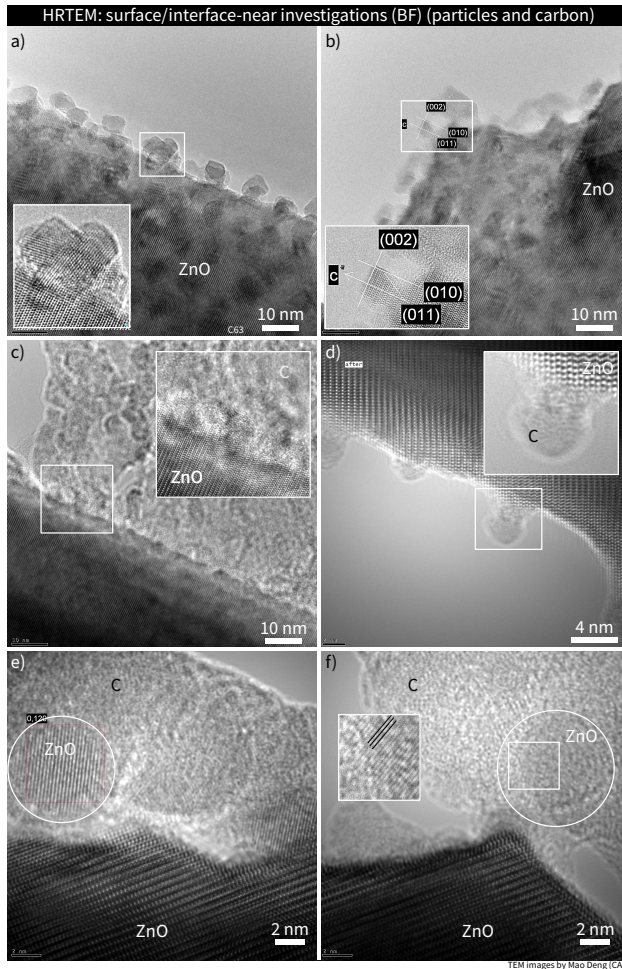


Abb. 6.36: HRTEM-Aufnahmen einer Oberfläche eines ZnO-Tetrapodens nach unterbrochener AG-Synthese. Die Abb. a-b) zeigen kleine ZnO-Partikel auf einem massiven ZnO-Templat. Man beachte die sich fortsetzende Gitterstruktur. Es wird davon ausgegangen, dass diese Beobachtung die Entstehung von ZnO-Partikeln zeigt, die in CVD-Prozessen Filamente aus Kohlenstoff abscheiden können. c-d) Scheinbar kann Kohlenstoff auch direkt auf massiven Oberflächen nukleieren. c) Flächige Abscheidung, d) Punktuelle Abscheidung. Der hier zu erkennende Kohlenstoff hat eine amorphe Struktur; vgl. 'fringes'. Die HRTEM-Aufnahmen machen hier keine Aussagen über die Anteile von sp^2/sp^3 -Hybridisierung. e-f) Die HRTEM-Aufnahmen zeigen ZnO-Partikel, die sich scheinbar von den ZnO-Oberflächen ablösen und mit dem Kohlenstoff transportiert werden. Vergleiche PDF-Dokument: alle Aufnahmen >2000·2000 px eingebettet.

Die TEM-Aufnahmen der Abb. 6.37 zeigen abschließend drei interessante Beobachtungen.

In dem in Abb. 6.37a-b gezeigtem Interface sind eindeutige graphitische 'fringes' zu erkennen. Die Elementenanalyse dieses Bereiches zeigt eine Aufteilung von ca. $\frac{1}{3}$ C, $\frac{1}{3}$ Zn, $\frac{1}{3}$ O. Zweiter Aspekt ist die Beobachtung, dass die Kohlenstoffschichten via des TEM-Strahls eine Schädigung mit einhergehender Deformation erfahren können; vgl. Bildsequenz 6.37c. Dritter Aspekt ist, dass die in Abb. 6.37c₀ gezeigte Kohlenstoffschicht lange graphitische 'fringes' aufweist, die parallel zur Oberfläche des ZnOs orientiert sind. Diese Aufnahme ist bisher die einzige, die direkt eine solche große graphitische Struktur nahe des ZnO-Substrates zeigt.

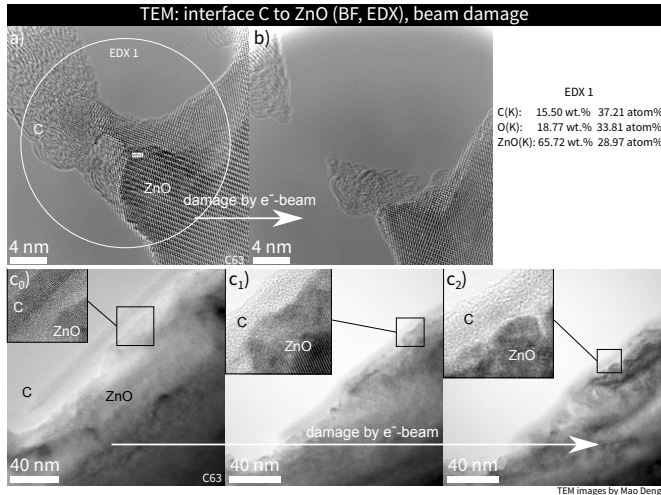


Abb. 6.37: HRTEM-Aufnahmen und EDX an einem Interface ZnO zu C. a) Ort der EDX-Analyse. Die Elementenanalyse entspricht den Erwartungen von je 1/3 Atomgewicht von C, O, und Zn. Zwischen den Aufnahmen a) und b) wurde die Kohlenstoffschicht durch den Elektronenstrahl des TEMs geschädigt. c) Kohlenstoffschicht auf einer Oberfläche von ZnO. Die 'fringes' sind hier parallel zur Oberfläche orientiert. Dieses ist bisher die einzige TEM-Aufnahme, die geordnetes Graphit in direkter Nähe zu einer massiven ZnO-Oberfläche beobachtet.

Bisherige TEM-Analysen lassen sich somit hinsichtlich des Wachstumsmodells folgend zusammenfassen:

- Es konnte bisher keine Zwischenphase metallischen Zinks gefunden werden. Es sind daher Analysen in situ einer chemisch reduzierenden Atmosphäre, wie sie im CVD-Prozess vorherrscht, durchzuführen.
- Es konnte scheinbar die Entstehung von sphärischen ZnO-Partikeln auf einem ZnO-Templat beobachtet werden.
- ZnO-Partikel wurden via SAEDs in Kohlenstoffschichten nachgewiesen; vgl. Abb. 6.35. Es wird angenommen, dass die auf massiven ZnO-Oberflächen gebildeten Partikel (Abb. 6.36a-b) in Kohlenstoffschichten transportiert werden können (vgl. Abb. 6.36e-f).
- Bei einer Nukleation auf massivem ZnO (ohne Partikel u. C-Filamente) konnten bisher folgende Fälle hinsichtlich des Kohlenstoffs beobachtet werden:
 - großflächige Nukleation, amorphe Struktur; vgl. Abb. 6.33, 6.37
 - punktuelle Nukleation, amorphe Struktur; vgl. Abb. 6.36 (einzelne Beobachtung)
 - Nukleation einer graphitischen Struktur mit deutlichen 'fringes'; vgl. Abb. 6.37 (einzelne Beobachtung)

Trotz der einzelnen Beobachtungen einer direkten Nukleation auf massiven ZnO-Oberflächen, spricht die Beobachtungshäufigkeit (via SEM) über die Summe der AG-Synthesen dennoch dafür, dass der sogenannte 'knitting-effect' für bisherige Prozessführungen dominant ist.

6.4 Ausblick Forschung Aerographit

6.4.1 Ausblick CVD-Synthese

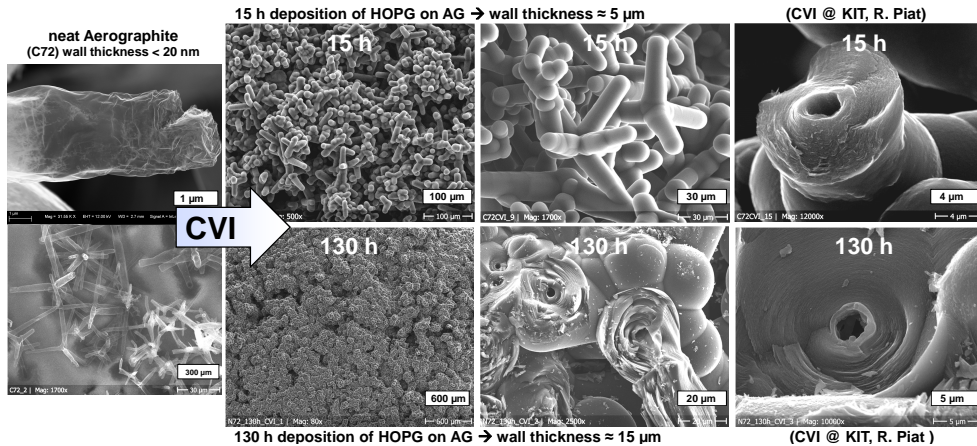


Abb. 6.38: Die nm-skaligen Wandstärken von AGs wurden hier via eines nachgeschalteten CVI-Prozesses bis in den μm-Bereich vergrößert (Kooperation mit R.P., KIT). In den CVI-Prozessen wird HOPG abgeschieden. Die gezeigten Beispiele dienen als Motivation selbst neue Prozesse für ähnliche Variationen an der TUHH einzuführen. Für einige Anwendungen, wie z.B. thermische Interfaces, Mikrofluidtechnik und Elektroden können massive Strukturen von Interesse sein. Man beachte, dass bei Nutzung von AGs als Substrat die Struktur aus einem “inneren Netzwerk” (hohle und verbundene Tetrapoden) und einem “äußeren Netzwerk” (Inter-Partikel-Volumina) erhalten bleibt.

Folgende zwei Aspekte der AG-Synthese sind neben der Verbesserung der Netzwerktopologie (Template) künftig weiter zu verfolgen:

- gezielte Einstellung der Wandstärken des AGs
- Steigerung der Graphitisierung

Via CVI (chemical vapour infusion) konnten die Wandstärken des AGs von wenigen Nanometern auf mehrere Mikrometer vergrößert werden. Diese Beschichtung von vorstrukturierten AG-Netzwerken mit hoch-kristallinem HOPG fand im Rahmen von Kooperationen mit dem KIT statt. Bei Veränderung der Wandstärke über den Faktor von ca. 1000 verändern sich elektrische, mechanische, thermische Eigenschaften. Die Abb. 6.38 zeigt Demonstrationen dieser HOPG-Abscheidung auf Aerographiten. Ergebnisse von Frau S. (TUHH, M-11) aus dem Jahr 2015 zeigen, dass CNTs mit dicken graphitischen Schichten belegt werden können, wenn Ethen und hohe Temperaturen genutzt werden. Eine Übertragbarkeit auf Aerographit ist künftig zu prüfen.

Die Steigerung der Kristallinität des Graphits der AGs ist für die künftigen Anwendungsziele essentiell. Folgende Punkte sprechen dagegen, dass dieses direkt in den CVD-Prozessen erreicht werden kann: Jetzige CVD-Reaktoren sind nicht geeignet für Synthesen $T > 1000\text{ °C}$ ⁷⁷. Es ist zudem fraglich, ob sich alle chemischen Reaktionen und Phasenübergänge erfolgreich auf weit erhöhte Temperaturen übertragen lassen (vgl. z.B. Cracking-Produkte Kohlenstoffquelle, Reaktionskinetik der ZnO-Entfernung, Sublimation von Zn, ...).

Als Alternative bietet sich eine thermische Nachbehandlung an. Die Abb. 6.39 zeigt Raman-Spektren von AGs, die thermisch nachbehandelt wurden. Die Wärmebehandlung wurde am KIT durchgeführt (PROF. R.P.). In 2016 befinden sich aktuell detailliertere Studien zur Nachgraphitisierung von AGs in Bearbeitung.

⁷⁷Bisher nicht experimentell zugänglich, da CVD- geeignete Öfen mit $T > 1500\text{--}1800\text{ °C}$ mit 5- bis 6-stelligem Invest. verbunden sind.

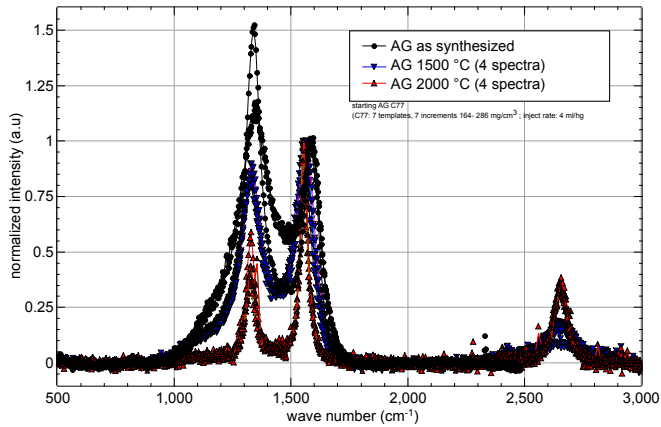


Abb. 6.39: Raman-Spektren von AeroGRAPHITen die in inerte Atmosphäre wärmebehandelt wurden. Das I_D/I_G -Bandverhältnis kann deutlich gesenkt werden. Das AeroGRAPHIT kann scheinbar auch bei Temperaturen $T \leq 1500$ °C nachgraphitisiert werden.

6.4.2 Ausblick optische Eigenschaften

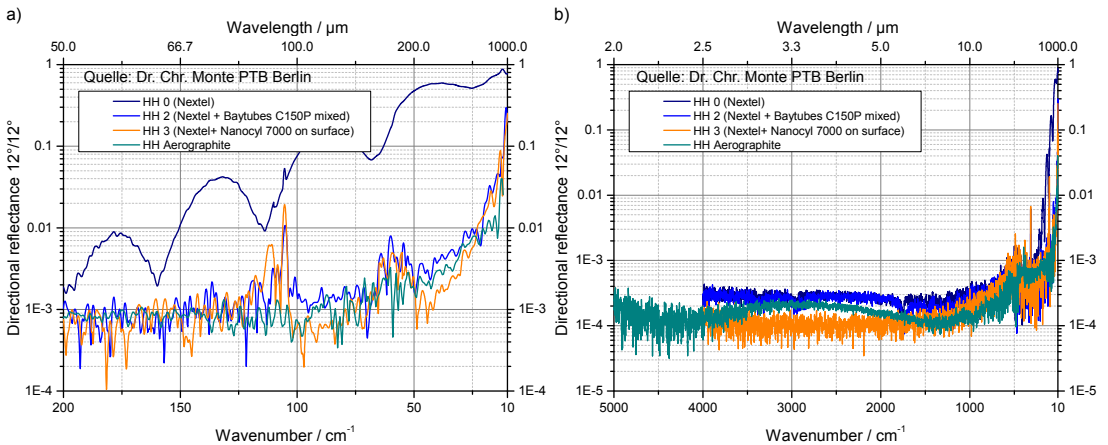


Abb. 6.40: Vergleich der optischen IR-Reflektivität einer kommerziellen Schwarzkörper-Farbe (Nextel Velvet Coating), dessen Modifikationen mit CNTs (an der TUHH) und AeroGRAPHIT an der PTB-Berlin (AG: Synthese C71, $\rho \approx 0,7$ mg/cm³). Quelle: DR. C. M.; PTB-Berlin.

Physikalische Eigenschaften von AGs, wie z.B. thermische Leitfähigkeit und optische Eigenschaften, sind bisher zum Großteil unbekannt. Die bisher einzige optische Messung ist in Kooperation mit Dr. C. M. von der PTB-Berlin und der Universität Wuppertal entstanden. Es ging um die Evaluation von Schwarzkörpern für Spektrometer für Forschungssatelliten.

Es wurde die Reflektivität eines CS-AGs geringer Dichte vermessen. In Abb. 6.40 sind folgende Vergleiche zum AG gezeigt: "Nextel Velvet Coating" (kommerzielle Farbe für Schwarzkörper), sowie eine Modifikation (TUHH) dieser Farbe mit C150P MWCNTs. Bisherige Referenzen für höchste optische Absorption sind folgende Arbeiten: [207] (2014 in Optical Express) und [208] (2015 in Nature Nanotechnology). Die CNT-Array-Beschichtung aus [207] weist eine hemisphärische Reflektivität < 1 % auf. Im Spektralbereiche $\lambda = 2,5$ - 15 μm (unpolarisiert) sind Reflektivitäten von nur 0,035 % gemessen worden.

Das an der PTB-Berlin untersuchte AG (Prozess C71, $\rho \approx 0,7$ mg/cm³) deutet auf eine ähnlich hohe Lichtabsorption, wie die Arbeit [207] hin. Die Ergebnisse aus [208] zeigen in einigen Spektralbereichen eine um -26 %

niedrigere Reflektivität. Die Messverfahren der PTB-Berlin und der Publikation [207] sind nicht direkt vergleichbar.

6.4.3 Ausblick Forschungsnetzwerk und Anwendungen

Der Ausblick wurde in dieser PDF-Fassung zur Onlineveröffentlichung entfernt.

7 Anhang B: Literatur, Anleitungen, Nachweise

Der Anhang ist dreiteilig: Exkurs zur Raman-Spektroskopie (CNT und AGs betreffend), Inhalte zu CNTs und CNT-basierten PNCs und Inhalte zum Aerographit. Innerhalb dieser Einteilung sind die Inhalte grob sortiert nach: Grundlagen, experimentelle Details und Ausblick. Der Anhang beinhaltet:

- zusätzliche Literatur
- experimentelle Anleitungen, Kritik
- offene Studien für künftige Forschung

7.1 Grundlagen: Raman-Spektroskopie: Einführung, Vorteile und Defizite

Raman-Spektroskopie basiert auf dem Stokes- und Anti-Stokes-Effekt. Die Methode ist experimentell weniger aufwändig als quantitative Strukturanalysen, wie TEM/SAED und XRD. Raman-Spektroskopie ist daher eine sehr verbreitete Methode für Kohlenstoffallotrope. Die Intensität reflektierter Laserstrahlung (meist $\lambda = 633 \text{ nm}$ und $\lambda = 512 \text{ nm}$) wird gegenüber ihrer Frequenzabweichung (in Form der Wellenzahl, d.h. $\Delta\omega = \frac{c}{\Delta f} = \frac{1}{\lambda}$) ausgewertet. Im Falle von Graphit-basierten Materialien, wie z.B. Fullerene, SWCNTs/MWCNTs, G, GO, Graphan, sind die Spektren so weit verstanden, dass sich aus jedem Peak des Spektrums Strukturinformationen ableiten lassen. Für jeden Peak existieren physikalisch begründete Vorschriften zur 'band deconvolution'⁷⁸. Hierdurch können physikalische u. chemische Effekte detaillierter interpretiert werden. In Abb. 2.3.2a ist die Bandstruktur des Graphens und der Übergang zu Graphit gezeigt. In Abb. 2.3.2b ist die Wechselwirkung der Photonen des Lasers mit den Phononen der Struktur gezeigt; vgl. Abb. 2.3.2b.

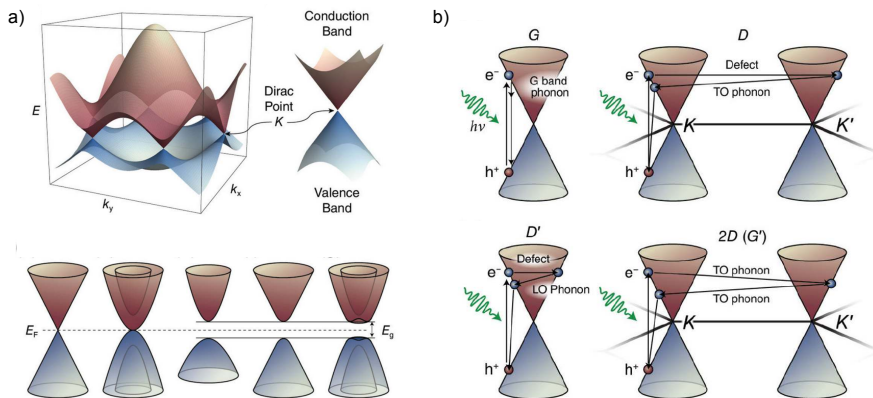


Abb. 7.1: a) Die 'zero-gap'-Halbleiter-Eigenschaft des Graphens geht mit zunehmender Anzahl der Lagen verloren. Die Bandstruktur geht kontinuierlich in die des Graphits über. b) Die Wechselwirkung von Photonen eines Lasers mit den Phononen von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen ist Grundlage für die Charakterisierung via Raman-Spektroskopie. Quelle: [98].

In der Praxis Kohlenstoffnanopartikel lassen sich via Raman-Spektroskopie folgende Informationen gewinnen:

- Lagen-Anzahl Graphene, Graphit, CNTs
- Durchmesser-Abschätzungen von SWCNTs
- Defektdichte von Kohlenstoffgittern mit sp^2 -Hybridisierung innerhalb der Graphenebenen
- Defektdichte von Kohlenstoffgittern bezogen auf den sp^3 Anteil, d.h. funktionalen Seitengruppen
- Dehnungszustand von Kohlenstoffgittern durch Verzerrung und Verspannung von in-Ebenen Bindungsverhältnissen
- Dotierung

Die Abb. 7.2 gibt Übersicht zur Unterscheidung verschiedener Kohlenstoffallotrope. Wobei hier nur nahezu ideale Strukturen betrachtet werden. Die Abb. 7.2 erläutert Informationen zum Lagenaufbau von sp^2 -Kohlenstoffen mit nahezu idealer Struktur.

⁷⁸ Mathematisch inverse Operation zur Faltung.

Die Abb. 7.2 zeigt Beispiele realer, d.h. defektbehafteter Strukturen aus der aktuellen Forschung der nasschemischen Methoden für G und GOs. Die Abb.7.2 zeigt Beispiele von Nanopartikeln aktueller CVD-Synthesen.

Als Einführung in Raman-Spektren kann die Quelle [209] DRESSELHAUS "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy" dienen. Die folgende Beschreibung der Bänder ist an [209] angelehnt.

- **"G-Band" nach [209]:** Das G-Band tritt bei allen reinen Kohlenstoffen auf. Eingeschlossen sind auch amorphe Kohlenstoffe; hier ist das G-Band breit und von niedriger Intensität; vgl. Abb. 7.2. Das G-Band ist stets dominant, auch wenn geringe Ordnung vorherrscht (z.B. Ebenenwechsel, multi-direktionale Orientierung und/oder kleine Domänen⁷⁹). Das G-Band wird durch die 'in-plane' Schwingungen der C-C-Bindungen der sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome verursacht. Raman-Spektren werden i.d.R. auf $I_G = 1$ normiert. Da das G-Band sensitiv zu den 'in-plane' C-C-Bindungen ist, lassen sich Aussagen über Dehnungs-/Spannungszustände von Nanopartikeln oder auch C-Fasern machen. Das G-Band von streng hexagonalem sp²-hybridisierten Kohlenstoffen liegt bei $\omega_G = 1582 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$) [209]. Abweichend hiervon werden teils eine abweichende Wellenzahlen berichtet, z.B. $\omega_G = 1556 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$) [109]. Bei SWCNTs lässt sich das G-Band in bis zu sechs einzelne Peaks aufteilen (6 Schwingungszustände, 3 davon dominant). Die Empfindlichkeit des Bands hinsichtlich Gitterverzerrung wird ausgenutzt, um z.B. Aussagen über den Durchmesser von CNTs zu treffen. Bei so einfachen Strukturen wie SWCNTs lassen sich zum Teil Rückschlüsse auf die Chiralität ziehen, d.h. z.B. ob SWCNTs metallisch, halbleitend sind; vgl. Abb. 7.3. Teilweise kann Aussage zur Dotierung gemacht werden. Das G-Band wird zur Unterscheidung der Lagenanzahl im Intervall $1 < n < 10$ herangezogen.
- **"Radial Breathing Mode (RBM)" nach [209]:** Die RBMs können bei gekrümmten, geschlossenen Gittern, wie CNTs beobachtet werden. Das RBM-Band wird mit den 'out-of-plane' Schwingung eines geschlossenen sp²-hybridisierten Gitters von Kohlenstoff in Verbindung gebracht. SWCNTs und DWCNTs können RBMs aufweisen, Graphene nicht. Bei ein typisches Spektrum von SWCNTs mit RBM-Band ist in Abb. 7.2b gezeigt. Bei zunehmender Lagenanzahl wird das RBM schwächer. Da die Schwingungen der aufgerollten Graphenlagen von der Chiralität abhängig sind, können die RBMs bei SWCNTs für die Identifikation der Chiralität dienen. Bei DWCNTs ist dieses nur noch eingeschränkt möglich, bei MWCNTs nicht möglich.
- **"Dispersive G-Band" oft auch "2G-Band", vereinzelt "2D-Band" [209]:** Alle sp²-hybridisierten Kohlenstoffe weisen im Bereich von $\omega \approx 2500\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ einen charakteristischen Peak auf. Das G'-Band ist ein "second-order process" der Wechselwirkung der Photonen mit Phononen nahe des κ -Punktes von Graphen. Das G'-Band ist sehr empfindlich bezüglich kleinster Änderungen der elektronischen Bandstruktur des Gitters. Die Wellenzahl des G'-Bands ist abhängig von der anregenden Laserenergie $E = h\nu$; hieraus folgt der Begriff "dispersiv". Das G'-Band ist empfindlich gegenüber der Bandlücke der π -Elektronen. Das G'-Band von Graphen (keine Bandlücke) mit kann einem Lorenz-Fit des Peaks beschrieben werden. Bei zwei Lagen sind vier 'double'-Resonanz Schwingungszustände möglich: Vier Lorenz-Fits sind zur Nachbildung des G'-Bands notwendig. Bei mehr Lagen geht die Form des G' Spektrums kontinuierlich zu dem von Graphit über. Dieses ist Abb. 7.3c gezeigt [209]. In dieser Abbildung ist die Verschiebung des G'-Peaks, bei zeitgleicher Ausbildung einer asymmetrischen Schulter hin zu größeren Wellenzahlen, zu erkennen [109]. Das G'-Band wird bei SWCNTs genutzt um zwischen p/n-Dotierung zu unterscheiden.
- **"Disordered induced D-Band" [209]:** Das D-Band reagiert empfindlich auf kleinste Baufehler im sp²-Gitter. Das Band wird mit 'out-of-plane' Schwingungen verbunden. Es ist somit ein Indikator für sp³-Bindungen und freie Bindungen. Mit zunehmenden Defekten nimmt Intensität I_D und die Breite des Peaks zu. Das Verhältnis $\frac{I_D}{I_G}$ ist sehr verbreitet als Indikator für die Strukturqualität von CNTs und Graphenen. Die Position des D-Peaks für Graphit liegt bei ca. 1360 cm^{-1} ($\lambda = 633 \text{ nm}$) [109].

⁷⁹Siehe z.B. Abschnitt 2.3.3 glass-like carbon.

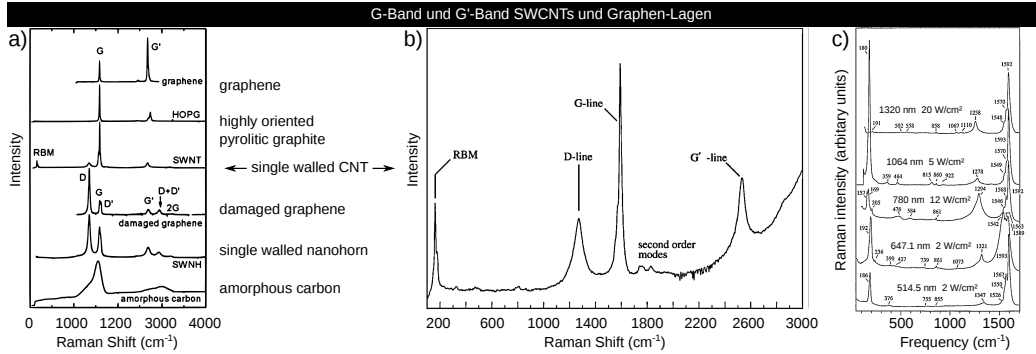


Abb. 7.2: Raman-Spektren verschiedener Kohlenstoffallotrope: a) Raman Spektren zur Unterscheidung von Graphen, HOPG, SWCNTs, defektbehaftetem Graphen, einem "single walled nanohorn" sowie amorphem Kohlenstoff. b) Spektrum von SWCNTs mit scharf definierte Peaks und RBM-Band. Im direkten Vergleich der SWCNT Spektren in a) und b) ist zu erkennen, dass die Untersuchte Probe in b) eine geringere Defektdichte aufweist. c) Einfluss der Laserwellenlänge auf die Raman-Spektren am Beispiel von SWCNTs. Quellen: a) [209] b) [106] c) [210].^{alle modifiziert für Lesbarkeit}

Ideale Raman-Spektren folgender Kohlenstoffstrukturen sind in Abb. 7.2a gezeigt: Graphen, HOPG⁸⁰, SWCNTs, detektiertes Graphen, 'single-walled nanohorns' und amorpher Kohlenstoff [209]. Man vergleiche das D-Band des Graphens versus 'damaged graphene'. Amorphen Kohlenstoffen zeigen mit zunehmender Unordnung des Gitters vereinfachend ausgedrückt ein unscharfes G- und G'-Band (hier: sp²-hybridisiert und kaum sp³-Defekte, daher geringes D-Band). Spektren defektarmer SWCNTs sind in Abb. 7.2b gezeigt. Es sind D-Band (Punkt- und Flächendefekte und/oder sp³-Seitengruppen) und die RBM-Modes zu erkennen. Die Abb. 7.2c zeigt den Einfluss der anregenden Laserwellenlänge bei SWCNTs. Man beachte die Unterschiede in Position und Ausprägung der D- und G-, G'-Bändern. In der wissenschaftlichen Praxis sind Laser der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm (rot) und zunehmend $\lambda = 514$ nm Laser (grün) verbreitet.

Die Abb. 7.3 zeigt Aspekte, die via G und G'-Band detektiertbar sind: Chiralität und Anzahl der Graphenlagen. In Abb. 7.3a ist das G-Band von HOPG gegenüber SWCNTs verschiedener Chiralitäten gezeigt. In Abb. 7.3b ist die Veränderung von G-Band und D-Band bei künstlich eingebrachten Defekten in Graphit zu sehen. In Abb. 7.3c ist die Möglichkeit zur 'band deconvolution' des G'-Bandes für Graphit Lagenanzahl $n < 10$ zu sehen. Voraussetzung für eine 'band deconvolution' ist eine geringe Defektdichte. Bei turbostratischem Graphit ist das G'-Band zunehmend undefiniert. Man beachte, dass nicht zwangsweise 'in-plane' Defekte vorliegen: Die π -Orbitale der Elektronen verändern sich bei Verdrehung der Lagen zueinander.

⁸⁰ HOPG: 'highly oriented pyrolytic graphite'; Graphit hoher Kristallinität und Orientierung. Nach IUPAC: Synthese $T > 3300$ °C; Winkelabweichungen c-Achsen $\alpha < 1^\circ$ [33].

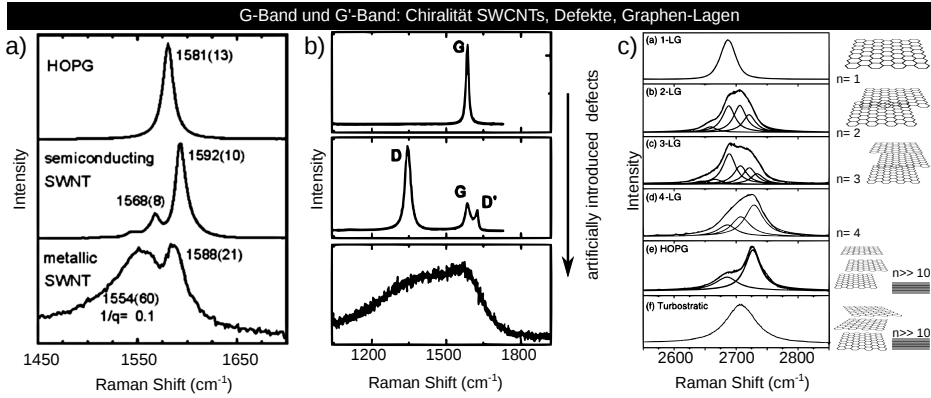


Abb. 7.3: Raman-Spektren zur Darstellung von Form und Ausprägung von G-Band und G'-Band. a) G-Band bei Unterscheidung zwischen HOPG und SWCNTs verschiedener Chiralitäten. b) Schädigung eines 1-lagigen Graphens via Ionenbeschuss. Deutlich ist die Veränderung von D-Band zu erkennen. Bei weitere Schädigung bis zu einem amorphen Zustand verschmelzen D-Band und G-Band; vergleiche auch Abb. 7.3b und Abb. 7.2. c) G'-Band ausgehend von Graphen zu 4-lagigem Graphit. Ab ca. 10 lagen lässt sich das G'-Band nicht mehr von dem des Graphits unterscheiden. Der Vergleich von HOPG und turbostratischen Graphit zeigt den Einfluss von zueinander verdrehten Ebenen (Textur). Quellen: a), b)⁸¹, c)⁸² [209]. *modifiziert

Es wurden Beispiele eher idealer Strukturen gezeigt. Es folgen Beispiele von defektreicheren 'nanocarbons'. Die Abb. 7.4a zeigt typische nasschemisch gewonnene Graphen-Derivate: G (Ausgang), GO (zur Exfoliation zu 'few-layered graphene') sowie reduzierte GOs (GO-C; chemisch) (GO-T; thermisch) [129]. Die C:O-Verhältnisse dieser Beispiele betragen: Graphit (C= 98,6 %, O= 1,4 %), GO (C= 62,2 % O= 36,4 %), GO-C (C= 74,8 % O= 15,7 %), GO-T (C= 73,7 % O= 5,7 %)⁸¹.

In der Abb. 7.4b sind Raman-Spektren von Graphen-Derivaten gezeigt, die via thermischer Exfoliation erzeugt wurden [123]: G (Ausgang), GO (C:O≈ 2) und 'functionalized single layer graphene sheets' (FSG). Die hier gezeigten FSGs konnten zu einem recht hohen⁸² C:O-Verhältnis von ca. 20 wieder erhöht werden[123].

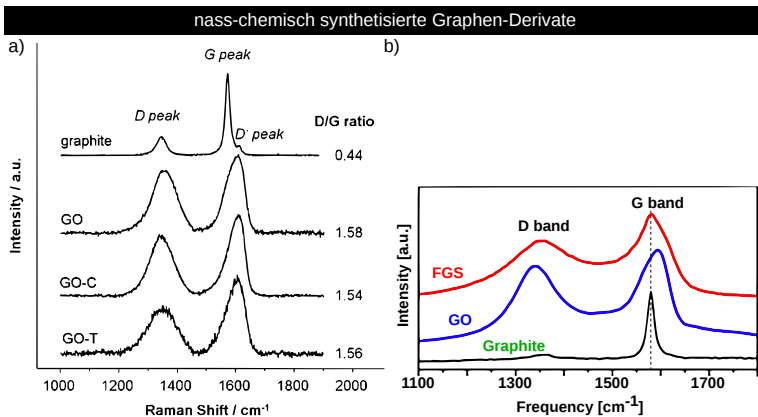


Abb. 7.4: Beispiele von Raman-Spektren nass-chemisch synthetisierter Graphen-Derivate. a) Raman-Spektren von mineralischem Graphit, über GO (zur Exfoliation) und reduzierten GOs: via chemischem Verfahren (GO-C), via thermischen Verfahren (GO-T); vgl. [129]. b) Raman-Spektren von Graphit (Ausgang) zur Gewinnung von GO (C:O-Verhältnis: ≈2 [123]) und "functionalized single layer graphene sheets" (FSG) (C:O-Verhältnis ≈20-20); vgl. [123] u. Verfahren in [62]. Die Spektren wurden mit einem grünen Laser $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ aufgenommen. Quellen: a) [129] b) [123].

Es folgen Beispiele von Derivaten via CVD. In der Abb. 7.5a sind Raman-Spektren von Graphen, abgeschieden auf Ni-Partikeln,

⁸¹Die Arbeit [129] kombiniert sehr viele Messmethoden zur Klassifizierung von Graphit-Derivaten. Verbleibende Massen bei 900 °C (Luft): Graphit $m_{\text{G}(900^\circ\text{C, Luft})} \approx 95 \%$, Graphitoxid $m_{\text{GO}(900^\circ\text{C, Luft})} \approx 20 \%$, GO-T $m_{\text{GO}(900^\circ\text{C, Luft})} \approx 45 \%$, GO-C $m_{\text{GO}(900^\circ\text{C, Luft})} \approx 70 \%$ [129].

⁸²Das Verfahren genutzt in [123] (2008) ist in [62] (2006) mit Studien zu den Verhältnissen von C:O versus Wiederherstellung der elektr. Leitfähigkeit beschrieben.

zu sehen. Für die Untersuchung des Wachstums wurden ex situ Raman-Spektren bei verschiedenen Prozesszeiten aufgenommen [84]. Man beachte die Veränderung am G⁻Band beim Übergang von 1-lagigem Graphen zu Graphit ($t > 0,5$ min). In situ Studien wegen der aufwändigen Reaktorkonstruktion selten zu finden. Die Abb. 7.5b zeigt eine in situ Studie zur Entstehung von SWCNTs in einem CVD-Prozess [211]⁸³.

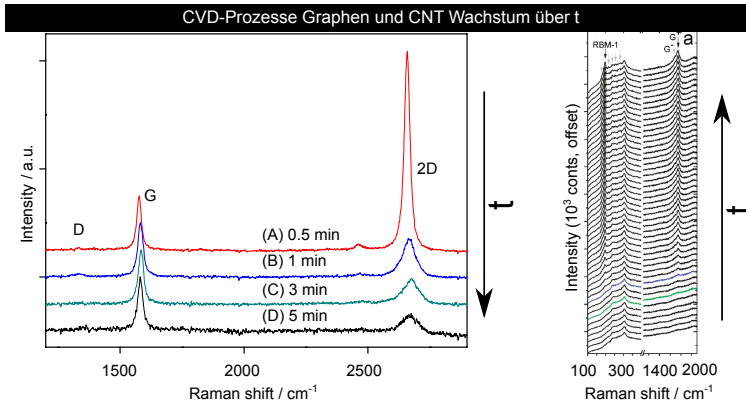


Abb. 7.5: Raman-Spektroskopie als Hilfsmittel zur in situ Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von sp^2 -Kohlenstoff Partikeln in CVD Prozessen. a) Wachstum von Graphen sehr hoher Qualität (Fläche > 1 cm^2 auf Ni beschichteten Si-Wafer) [80]. b) Wachstum von SWCNTs über einen Zeitraum von ca. 18 Minuten (Cobalt Cluster auf Si-Wafer) [211].

Raman-Spektren können also bei geordneten und bereits gut charakterisierten Kohlenstoffnanopartikeln, wie CNTs, G, GO, Aufschluss geben über: Gitterstruktur, Lagen, Defekte, Texturen/Chiralität. Bei defektbehafteten sind Einflüsse von Domänen-größen, Krümmungen, Ebenenwechsel oder Ebenenränder vielfältig. Die Literatur wird hier zunehmend unscharf. Im Folgenden sind werden daher wichtige, jedoch wenige Arbeiten zu überwiegend defektbehaftete Graphen-Derivaten dargestellt.

Position des G-Bandes bei Punktdefekten in sp^2 -Kohlenstoffen: WILSON et al. stellten im Jahr 2009 eine Studie vor, die Raman-Spektroskopie und TEM-Analysen direkt vergleicht. Das Studienobjekt ist qualitativ hochwertiges⁸⁴ GO (via Hummer-Methode) [38]. Im Vergleich zu 'single-layer graphene' (1580 cm^{-1}) verbreitert sich der G-Peak und verschiebt sich zu 1590 cm^{-1} ($\lambda = 633\text{ nm}$) [38]. In der Arbeit [123] (2008) von KUDIN et al. werden folgende Materialien untersucht: G, GO und 'few-layered graphene sheets' (FLG). Es werden folgende Positionen der G-Peaks berichtet: Graphit: 1580 cm^{-1} , FLG: 1581 cm^{-1} , GO: 1593 cm^{-1} ($\lambda = 514\text{ nm}$).

Der Einfluss von systematisch eingebrachten Punktdefekten in Graphen wird in einer Arbeit BANHART et al. [54] (2011) studiert. Ein aberrations-korrigierten HRTEM (selten verfügbar) wird dabei genutzt. Hiermit ist eine verfeinerte Modellbildung zur Korrelation Raman versus defektierter Struktur möglich. Diese Arbeit ([54]) greift dabei in großen Umfang auf Ergebnisse von LUCHEESE et al. [212] (2010) zu. In der Arbeit [212] (2010) wurde HOPG schrittweise via Ionenbeschuss geschädigt. Dort wurde eine Verschiebung G-Bandes zu $>1580\text{ cm}^{-1}$ beobachtet [212]. Die Veränderungen des D-Bandes, des D'-Bandes⁸⁵ bis zur Verschmelzung von G- und D'-Bandes werden dort detailliert beschrieben [212]. Die Quelle [212] kann Punktdefekte in HOPG teilweise mit Raman-Spektren korrelieren.

Sowohl der Einfluss von Defekten (Ionenbeschuss), als auch der Einfluss verschiedener Wellenlängen, wird in der Arbeit [213] CANCADO et al. aus dem Jahr 2011 gezeigt. Es wird für die folgenden Laserwellenlängen⁸⁶ eine Korrelation zu dem Parameter L_D hergestellt: 785 nm, 633 nm und 514,5 nm.

Bei der praktischen Beurteilung von Nanopartikeln via des Verhältnis I_D/I_G ist zu beachten, dass in der Literatur uneinheitliche Bezüge für die Peak-Positionen existieren. Einige Arbeiten beziehen sich auf stets auf 1585 cm^{-1} [109, 212] andere auf 1580 cm^{-1}

⁸³850 °C, Co-Partikel auf Si-Wafer via Elektronenstrahl-Deposition, Precursor: Ethanol, $\Delta t \approx 1058\text{ s}$

⁸⁴TGA zum Vergleich der Qualität dieses GOs mit anderen Arbeiten: max. Dekompositionsrate in Luft: $T \approx 625\text{ °C}$ [38].

⁸⁵ Zweites Defektband, sehr selten in der Literatur diskutiert/erwähnt.

⁸⁶Inkl. seltener Weitband-Untersuchung bis $\omega = 3400\text{ cm}^{-1}$, d.h. auch das zu 90% ignorierte G⁻-Band sichtbar.

[213]. Eine 'band deconvolution' für das D-Band ist noch nicht verbreitet. In der Arbeit [205] (2010) wird eine Identifikation der Chiralitäten und 'graphen edges' (zig-zag versus arm-chair) von Graphen gezeigt. Wie Raman-Spektren durch den Einfluss von 'edges' beeinflusst werden, ist bisher nicht vollständig verstanden. Zurzeit können insbesondere die Hybridisierungen der 'edges' (rein sp^2 : Chiralitäten, Verhältnis sp^2/sp^3) nicht interpretiert werden [107][213].

Einfluss der Laserwellenlänge: Die Quelle [213] ist bisher eine der wenigen Arbeiten, die den Einfluss der Laserwellenlänge bei nicht-perfekten sp^2 -Kohlenstoffen studiert. Der Trend zu kurzweiligeren Lasern ist begründet in oft geringerem Rauschverhältnis; vgl. Abb. 'Fig. 2d' in [213]. Die Verhältnisse I_D/I_G dürfen nur bei gleicher Wellenlänge für Vergleiche der Qualitäten herangezogen werden. Die Arbeit [213] zeigt, dass für einige Strukturen ein grüner Lasers ($\lambda = 514$ nm) zu einem Verhältnis I_D/I_G von nur 1/3 gegenüber der Nutzung eines roten Lasers ($\lambda = 633$ nm) führt [213]. Die Arbeit [213] versucht eine Umrechnung für verschiedene Laserwellenlängen über den Parameter L_D zu entwickeln; vgl. Abb. 3 in [213]. Abschließend sind folgende Arbeiten zum Einfluss der Laserwellenlänge auf die Positionen, Intensitäten und Formen der typischen Bänder zu nennen: FERRARI et al. [109] (2007, 2 Wellenlänge), DRESSELHAUS et al. [214] (2006, 6 Wellenlängen), ROBERTSON et al. [110] (2002, 5 Wellenlängen).

Auswirkung lokaler Krümmungen und Einführung von quantitativen "spectral indicators": Freie 'graphen edges' und Gitterkrümmungen sind bisher problematisch bei der Interpretation von Raman-Spektren. LAROCHE und STANSFIELD untersuchen in der Arbeit [107] (2010) verschiedenste CBs (kommerzielle und Labor) via Raman-Spektroskopie und korrelieren diese zu XRD-Daten. Ziel solcher Studien ist die Ableitung von 'spectral indicators'. Diese sind Merkmalen in Raman-Spektren die sich mit der konkreten Gitterstruktur korrelieren lassen. Arbeiten der 1970'er Jahren von TUINSTRA und KOENIG motivieren erstmals eine Ableitung von quantitativen Gitterparametern, wie z.B. L_a , aus Raman-Spektren. Fast alle bisherigen Modelle bis zum Jahr 2010 sind in [107] zusammengefasst. Das trivialste, jedoch nicht quantitativ nutzbare Maß für L_a ist das bekannte Verhältnis I_D/I_G . Komplexere Ansätze zur Ableitung von L_a oder L_d berücksichtigen auch die Breiten der Bänder und/oder ihrer Dekonvolutionen [107]. Die Quelle [107] (2010) untersucht selbst den bisher nicht vollständig erfassten Einfluss von lokalen Krümmungen der 'fringes'; vgl. Abb. 2.7. Als weitere Beispiele zur Suche von 'spectral indicators' sind folgende Arbeiten zu nennen: FERRARI [109] (2007) (Bestimmung L_a aus den I_D/I_G -Bändern), KUDIN et al. [123] 2008 (Studien an F5C, GO, Graphit).

Vergleichende Arbeiten: Es finden sich nur wenige Arbeiten, die verschiedene Klassen von sp^2 -Kohlenstoffnanopartikeln betrachten. Die eigentliche Methodenforschung über Raman-Spektroskopie ist oft getrennt nach exklusiver Nutzung von jeweils CNTs, G, GO. Als wichtige Quellen der Methodenforschung und(!) Vergleich verschiedener Nanopartikel sind folgende Arbeiten zu nennen [35] (2009; kontinuierliche Veränderung Graphen zu Graphan und vice versa), [107] (2011; Vergleich SWCNTs, HOPG, 'amorphous carbon', turbostratisches Graphit), [123] (2008; G, GO bei variierender Lagenanzahl).

Einfluss von 'graphene edges': Für Arbeiten, die Explizit die Ausprägung des D-Bands in der Nähe von 'graphene edges' betrachten, sind folgende zu nennen: [203, 204, 205, 206]. Zudem [109] (2007). Ein Review-Artikel zur Gitterstruktur an 'graphene edges' ist mit [55] (2011) gegeben; vgl. zudem [205, 213].

7.2 Anhang hinsichtlich Arbeiten mit CNTs

7.2.1 Grundlagen: Zusammenfassung Literaturwissen mechanische Eigenschaften von APNCs

Vergleich mit Literatur hoch gefüllte APNCs: Für APNCs sind mehr mechanische -, als elektrische Charakterisierungen in der Literatur zu finden. Die folgende Zusammenfassung von Kennwerten zu APNCs ist eine Ergänzung zu dem Abschn. 2.4 und der Diskussion in [170].

Ein wichtiges theoretisches Modell für die E-Moduln von APNCs ist mit der Arbeit [144] von WARDLE et al. aus dem Jahr 2013 gegeben. Bereits 2002 wurde von BRINSON et al. der Einfluss der CNT-Welligkeit betrachtet [148]. Eine theoretische Betrachtung zum Einfluss von Fehlorientierungen findet sich in [141]. Experimentell wird dieses auch von T. OGASAWAEW, INOUE et al. in [175] (2011) betrachtet. Eine Sammlung von experimentieren Werten bis zum Jahr 2011 existenter APNCs ist in [175] zu finden. Die APNCs aus der Arbeit selbst weisen folgende Kennwerte auf: $E = 50,6 \text{ GPa}$ und $UTS = 183 \text{ MPa}$ bei $\Phi = 31 \text{ wt.}$ [175].

Wichtige Arbeit zu APNCs mit Buckypapern via 'sheet-drawing'-Methode:

- 2011 OGASAWARA et al. [175] (höhere E-Moduln als in dieser Arbeit)

Wichtige Arbeiten zu polymerinfiltrierten CNT-Fasern:

- 2009 CHENG et al. [215] (ähnliche E-Moduln wie in dieser Arbeit: $E = 18,8 \text{ GPa}$ bei $\Phi \approx 27 \text{ wt.}$)
- 2010 Lui et al. [146] ($E = 120 \text{ GPa}$, $UTS = 2000 \text{ MPa}$, $\sigma = 92.000 \text{ S/m}$; solche Kennwerte wie für die hier charakterisierte Einzelfaser sind bisher für 'bulk' APNCs unerreicht)

Wichtige Arbeiten zur Verstreckung von CNTs bei APNCs:

- 2009 CHENG et al. [215] ($UTS \approx 2000 \text{ MPa}$; BMI Matrix; so hohe UTS wurde bisher nicht wieder berichtet)
- 2010 BRADFORD et al. [134] (Vorverstreckung von $\varepsilon \approx 5 \%$, $\Phi \approx 30 \text{ wt.}$ MWCNTs in Epoxid, $UTS = 402 \text{ MPa}$ (Arbeit wies lange Zeit höchste Kennwerte auf)
- 2011 WANG, INOUE et al. [136] (hoch verstreckbares Nylon 6.6, $UTS = 625 \text{ MPa}$, $E = 56 \text{ GPa}$)
- 2013 WANG et al. [139] (CNTs von INOUE, BMI-Matrix, $UTS = 240\text{-}550 \text{ MPa}$, $E = 17\text{-}38 \text{ GPa}$; die Arbeit studiert systematisch den Einfluss der CNT-Längen)
- 2014 NAM, INOUE et al. [216] ($UTS \approx 450 \text{ MPa}$, $E \approx 64 \text{ GPa}$ bei $\Phi \approx 35,6 \text{ vol.}$ (ca. 50 wt.) MWCNTs (CNTs von INOUE: $d = 40 \text{ nm}$; $l = 800 \mu\text{m}$; $d_{\text{APNC}} \approx 18 \mu\text{m}$) in Epoxid (Verstreckung von $\varepsilon = 3 \%$)

Obig genannte Arbeiten beinhalten zum Großteil keine elektrische Charakterisierung. Es sei auf den Review-Artikel [132] aus 2014 für andere Arbeiten zu APNCs verwiesen.

Vergleich mit Literatur über niedrig gefüllte APNCs: Eine recht aktuelle Arbeit zur Ausrichtung von CNTs in E-Feldern ist mit KHAN, KIM et al. [217] (2013) gegeben. Es wurden zwei Arten von CNTs in Epoxid ausgerichtet (CNT-Längen max. $l \approx 15 \mu\text{m}$). Die kritische Perkolationsschwelle konnte von $\Phi_C \approx 0,034 \text{ wt.}$ auf den sehr kleinen Schwellwerte $\Phi_C \approx 0,0031 \text{ wt.}$ verringert werden. Durch die Ausrichtung verbessert sich die elektr. Leitfähigkeit weit gegenüber einem entsprechenden RPNC: hier maximal $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S/m}$ bei $\Phi \approx 0,5 \text{ wt.}$ [217]. Die Bruchzähigkeit wurde in der Arbeit von $K_{IC} = 1,05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $K_{IC} = 1,55 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ($\Phi \approx 0,3 \text{ wt.}$, APNC- \perp) verbessert. Der E-Modul wurde von $E = 2,8 \text{ GPa}$ auf $E = 4,2 \text{ GPa}$ ($\Phi = 0,3 \text{ wt.}$, APNC- \parallel) verbessert [217]. Für den Vergleich zu den übrigen Arbeiten von APNCs, die meist hohe Füllgrade besitzen, wurde in [217] keine lineare Skalierung des E-Moduls bei Variation von $\Phi \approx 0\text{-}0,5 \text{ wt.}$ beobachtet. Das piezoresistive Verhalten wurde in [217] nicht betrachtet, obwohl es lange offene Wissenslücken hätte füllen können.

7.2.2 Grundlagen: Stand des Wissens zum piezoresistiven Verhalten von APNCs

Als Ergänzung zum Abschnitt 4.1.8 ist folgend die wenige Literatur zum piezoresistiven Verhalten von APNCs gegeben.

Inhalte von 2013 PARK et al. [149] sind: Zusammenfassung Studien zu APNCs bis 2013, Vorstellung MWCNT/Polycarbonat PNCs mit $\Phi_{max} = 5 \text{ wt.}$, Vorstellung Spritzgießverfahren für teilausgerichtete CNT-Orientierung, Vorstellung der genutzten MWCNTs ($d = 5 \text{ nm}$, l : nicht angegeben). PARK et al. bestimmten die k-Faktoren zu $k_{\perp} = 3,65$ bzw. $k_{\parallel} = 6,2$. Es wurde somit eine geringere Sensitivität für APNCs- \parallel als für RPNCs oberhalb von Φ_C festgestellt.

Lange Zeit wurden Vorhersagen zum piezoresistiven Verhalten von APNCs motiviert. Begründet war dies durch die nicht vorhandene Verfügbarkeit experimenteller Charakterisierungen. Als Beispiel kann z.B. eine FE-Modellierung von OLIVA-AVILÉS, Sosa et al. aus 2013 [186] genannt werden. Hier soll die Piezoresistivität des Netzwerkes von der intrinsischen Piezoresistivität

der CNT-Moleküle separiert werden. Die Arbeit kommt indirekt zum Schluss, dass eine uniaxiale Orientierung der CNTs für hohe k -Faktoren anzustreben sei.

2010 versuchen THEODOSIOU et al. ein Modell (CNT-Füllgrade nahe Φ_C mit experimentelle Daten (CNT-Fasern [218, 219], [220]) zu korrelieren. Die Gruppe kommt u.a. zu den folgenden Schlüssen:

- (i) Für Füllgrade weit oberhalb der Perkolationschwelle und willkürlicher Orientierung der CNTs, sei die Anzahl der Inter-CNT-Kontakte praktisch unbeeinflusst bei einer Dehnung des Komposits. Daher könne der Einfluss der Veränderung des Netzwerkes vernachlässigt werden; das piezoresistive Verhalten der CNTs sei Hauptmechanismus der piezoresistiven Antwort des PNCs.
- (ii) Bei der Anwendung ihrer Simulation auf idealisierte CNTs ($l = 1-3 \mu\text{m}$) in einem repräsentativen Volumenelement, wurde gefolgert, dass bereits kleinste Achsabweichungen von einer idealen unidirektionalen Orientierung zu einer signifikanten Verringerung der piezoresistiven Antwort des Komposits führen würde.
- (iii): "... leading to the conclusion, that when a high piezoresistive sensitivity of the PNC is desirable, a high degree of CNT alignment must be achieved." [185].

Diese Arbeit, wie die auch von PARK et al. [149] widerlegen diese Hypothese, die sich auch in 2016 noch oft Literatur findet.

7.2.3 Experimentell: Zugfestigkeiten der APNCs und RPNCs

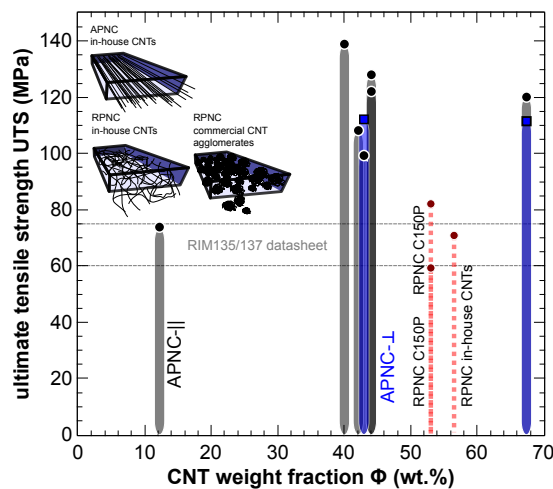


Abb. 7.6: Zugfestigkeiten der APNCs/RPNCs versus CNT-Gewichtsanteile. Die hier ermittelten Werte für UTS können durch die gegebenen experimentellen Unsicherheiten nur als "untere Abschätzungen" der tatsächlichen Festigkeiten gesehen werden.

Die hier ermittelten Zugfestigkeiten sind durch die Geometrie als Dünnschichten (Mengenbegrenzung CNTs) in Kombination mit der experimentellen Ausstattung unsicher; vgl. Kritik in Abschn. 7.2.4. Die Zugfestigkeiten verschiedener APNCs/RPNCs dieser Arbeit sind in Abb. 7.6 gegen den jeweiligen CNT-Füllgrad aufgetragen. Die hier höchste Zugfestigkeit beträgt $UTS \approx 140$ MPa. Dieses entspricht einer Verdopplung gegenüber dem verwendeten Epoxidharzsystem dar. Es wird nicht erwartet, dass die Kennwerte zuverlässig sind. Sollte dieses dennoch der Fall sein, würden APNCs-|| und APNCs-⊥ im evaluierten Füllgradbereich vergleichbare Festigkeiten aufweisen. Dieses widerspricht a priori den Erwartungen. Dennoch könnte ein auch ein Matrix-dominiertes Versagen für beide Orientierungen vorliegen. Das heißt bei APNCs-|| durch 'pull-outs' und APNCs-⊥ durch "Zwischenfaserbrüche". Die bisherige Literatur bietet keine Vergleiche für die UTS von APNCs-|| und APNCs-⊥. Der Vergleich zu Literaturwerten erfolgte im Abschn. 4.1.8; vgl. auch Sammlung in Abschn. 7.2.1.

7.2.4 Experimentell: Kritik, Fehlerquellen Herstellungsmethoden u. Experimente

Kritisch ist die manuelle Assemblierung der APNCs: Die Herstellung von hoch gefüllten APNCs aber auch RPNCs erfordert ein akkurates Arbeiten und eine persönliche Einweisung bzw. Erfahrung im mechanischen Umgang mit den CNTs und verwendeten Hilfsmitteln. Eine exakte Reproduzierbarkeit wird nur bei der intern dokumentierten Vorgehensweise mit exakt gleichen

Hilfsmitteln möglich sein. Sowohl für die Bereitstellung von hoch gefüllten CNT-PNCs und AG-PNCs war eine Entwicklung von Verfahren notwendig; vgl. Patent [155]. Für die CVD-Synthese des Aerographits wurde mit ein dt. Gebrauchsmuster erteilt und ein US Patentantrag [176, 168] gestellt.

Kritik u. Fehlerquellen E-Moduln APNCs/RPNCs

Viele Rahmenbedingungen hinsichtlich der mechanischen Tests, verfügbaren CNTs und Zugriff auf Messmethoden waren nicht optimal. Folgende kritische Punkte sind für die APNCs/RPNCs zu nennen:

1. Kleine Probendimensionen (gegeben durch die geringe CNT-Ausbeute) in Kombination mit nur teilweise geeigneter experimenteller Ausstattung in 2009-2013 führen zu unverlässlichen Werten von UTS .
2. Verfügbarer CVD-Prozess für CNTs (geringer Materialausstoß, intrinsische CNT-Welligkeit, nicht Anwendbarkeit der 'sheet-drawing'-Methode)
3. Wie bei allen FVKs wird die mechanische Steifigkeit sehr stark von der Ondulation beeinflusst; vgl. [148]. Eine theoretische Betrachtung dieses Einflusses macht in dieser Arbeit keinen Sinn. Mehrere Parameter sind experimentell nicht zugänglich: Wünschenswert wäre eine Erfassung der Welligkeiten via WAXS/SAXS gewesen. Das in der Arbeit [177] untersuchte CNT-Array ist nicht mit den hier verwendeten zu vergleichen. Einzelne APNCs dieser Arbeit wurden am DESY hinsichtlich der CNT-Welligkeit und Ausrichtung untersucht. Die Daten konnten hier nicht mehr einfließen. Es ist eine spätere Veröffentlichung der Durchführenden Personen geplant. Der E-Modul der hier synthetisierten MW-CNTs ist experimentell nicht zugänglich. Reale CNTs weisen teils große Abweichungen zu theoretisch angenommenen Werten auf; vgl. z.B. [140].

Zu 1.) Begrenzte Mengen an in-house CNTs erlaubten nur Dünnschichten. Einflüsse von Biegemomenten und Kerbspannungen sind wahrscheinlich. Hierfür sprechen die offensichtliche Inkonsistenz⁸⁷ der Zugfestigkeiten. Maximal wurde hier $UTS = 140$ MPa für ein APNC-|| 68 wt.% ermittelt. Die Problematik kleiner Probendimensionen von APNCs wird z.B. in [134, 136] adressiert. Auch neue Studien anderer Gruppen (z.B. TSUDA, INOUE et al. [141] (2014) testen APNCs von maximal $d = 40$ µm Dicke.

Zu 2.) Gesteigerte E-Moduln der APNCs werden hier vorwiegend durch den verfügbaren CVD-Prozess begrenzt. Es sind hohe CNT-Welligkeiten gegeben. Es können keine 'sheet-drawing'-Methoden genutzt werden. Potentiell können die hier gegebenen großen Durchmesser der CNTs einen negativen Einfluss auf die UTS haben. Hier ist das sogenannte 'wall-slipping' von CNTs in APNCs zu nennen; vgl. [134, 136]. Dieser Effekt wurde bereits in älteren Arbeiten über dispergierte CNT-PNCs adressiert; vgl. [221, 222]. Bisher detaillierteste Analysen zum mechanischem Versagen von APNCs finden sich um die Gruppe um Y. INOUE: [141, 138] (2013, 2014). Der Mechanismus 'sword-in-sheath fracture' konnte zum Teil auch in den APNCs dieser Arbeit beobachtet werden. Die Fraktographie-Untersuchungen an den APNCs dieser Arbeit lässt es nicht zu finale Aussagen zu treffen, ob die CNTs selbst (durch 'wall-slipping') versagen oder ob eine Faser-Matrixablösung dominiert. Trotz der Unsicherheiten der Kennwerte UTS entsprechen die E-Moduln der APNCs ganz den Erwartungen. Etwaige Kerbspannungen haben in dem anfänglichen Dehnungsbereich keine/kaum Auswirkungen. Es wurde ein eindeutiger linearer Zusammenhang $E(\Phi)$ für APNCs-|| ermittelt. Die Kennwerte der E-Moduln liegen im mittleren Erwartungsbereich der bisherigen Literatur um APNCs; vgl. Abschn. 7.2.1.

7.2.5 Sammlung SEM-Aufnahmen typischer APNCs/RPNCs

Die folgenden SEM-Aufnahmen beziehen sich auf die Darstellung der inneren Morphologie der APNCs/RPNCs. Zusätzlich zu den in Abschn. 4.1.7 exemplarisch gezeigten APNCs/RPNCs hohen Füllgrades sind hier weitere Beobachtungen, insbesondere auch des niedrigen Füllgradbereiches um ca. $\Phi \approx 10$ wt.% gezeigt.

⁸⁷Vergleiche z.B. UTS zweier APNCs ähnlichen Füllgrades APNC-||: $UTS = 75$ MPa, APNC-⊥: $UTS = 130$ MPa.

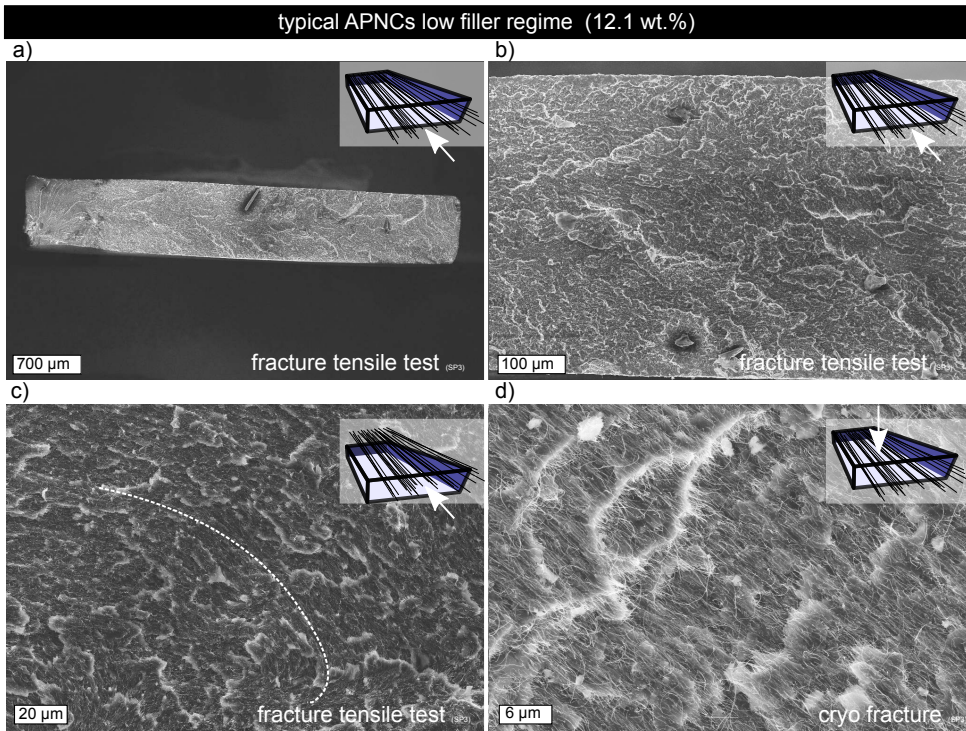


Abb. 7.7: SEM-Aufnahmen typischer Bruchflächen von APNCs niedrigen Füllgrades ($\Phi \approx 10$ wt.%). a) Bruchfläche einer Zugprobe. b) Bei höherer Vergrößerung wird gegenüber Reinharzproben erhöhte Rauigkeit der Oberflächen sichtbar. c) Teilweise Ausrichtung freier CNT-Enden in Richtung der lokalen Rissausbreitung. Diese Beobachtung wurde bei höher gefüllten APNCs nicht gemacht; in hoch gefüllten APNCs $\Phi \approx 40$ wt.% kommt es i.d.R. zu kürzeren CNT-'pull-outs'. d) Cryo-Bruch (flüssig N_2) in einer Ebene entlang der CNT-Orientierung.

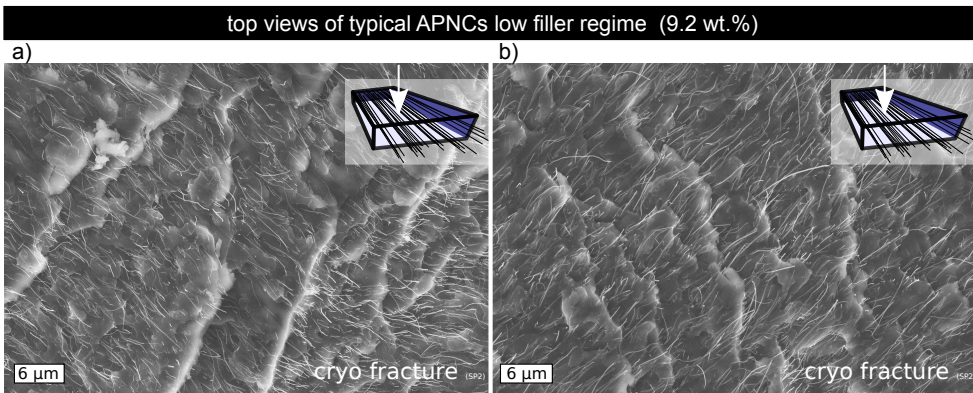


Abb. 7.8: SEM-Aufnahmen typischer Bruchflächen von APNCs niedrigen Füllgrades ($\Phi \approx 10$ wt.%). a-b) Aufnahmen parallel den CNT-Achsen (hier:Cryo-Brüche).

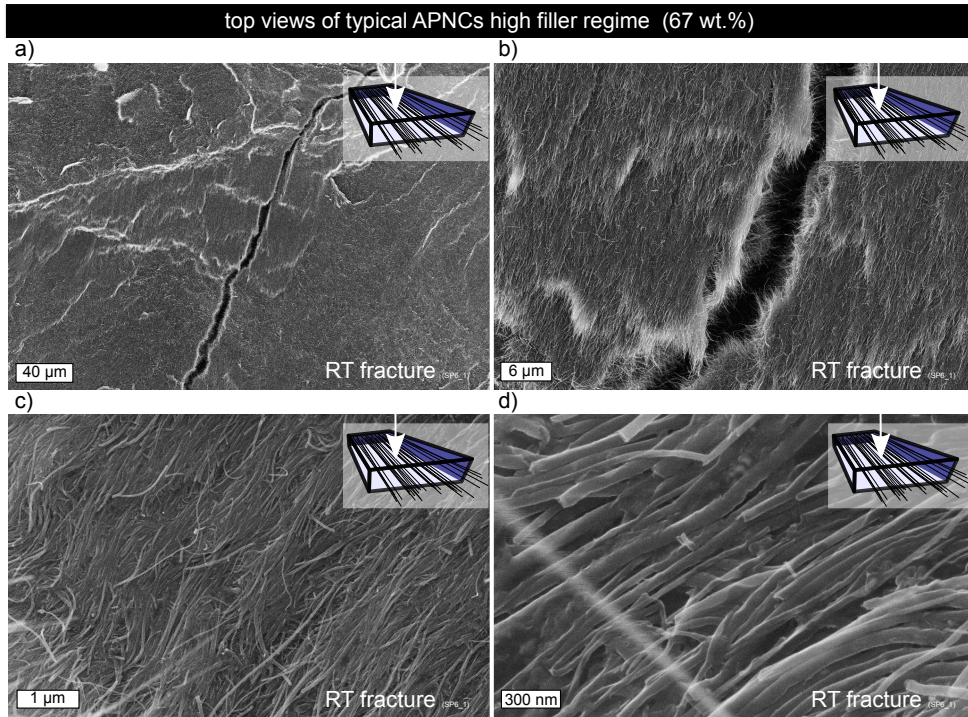


Abb. 7.9: SEM-Aufnahmen eines typischen APNCs hohen Füllgrades ($\Phi \approx 67$ wt.%). Hier sind keine Bruchflächen, sondern die Oberflächen nach Entfernen der Herstellungs-Membranen gezeigt. Man beachte die CNT-Ausrichtung, Packungsdichte und die Umorientierung der CNTs in einem Querriss der Teilabb a-b). c-d) Auch bei hohen Vergrößerungen ist von einer porenfreie Füllung auszugehen. d) Einzelne, scheinbar ungefüllte Bereiche in APNCs von denen vermutet wird, dass sie durch 'pull-outs' bei entfernen der Membran entstanden sind (Abschälen der Membranen erfolgt mit Verlust von anhaftendem Material).

7.2.6 Zur Weiterarbeit: Patent "Press-Infiltration via semipermeabler Membran" und Vergrößerung APNC/RPNC Dimensionen[155]

Im Patent [155] ist die hier genutzte Methode beschrieben, die es erlaubt hohe Gewichtsanteile von Nanopartikeln in Polymeren einzubetten. Kernidee ist die Nutzung einer semipermeablen Membran für eine Press-Infiltration. Die Membran ermöglicht es überflüssiges Harz zu entfernen und CNTs in gerichteter oder ungerichteter Orientierung einzubetten. Die Methode [155] beinhaltet auch andere Nanopartikel, z.B. metallische Füllstoffe. Die Methode [155] unmittelbar auf eine industrielle 'roll-to-roll'-Produktion übertragbar: Kommerzielle CNT-Agglomerate könnten ohne jegliche Schritte der Dispergierung auf Trägerfolie zwischen Walzen (Ablegen Trennfolien, Harztränkung, Pressen) verarbeitet werden. Die APNCs/RPNCs dieser Arbeit wurden zur Vergleichbarkeit alle als Dünnschichten ausgeführt; vgl. Verfügbarkeit in-house CNTs versus z.B. C150P. Die Vergrößerung der Probendimensionen von RPNCs (kommerzielle CNTs) wurde evaluiert. Unter einfachen Laborbedingungen (diskontinuierlich, Heizpresse mit $F_{max} = 30$ kN) konnten RPNCs mit $100 \times 100 \times 20$ mm³ demonstriert werden. Hierbei wurde das Vorgehen folgend geändert: CNTs wurden in Harz dispergiert $\Phi = 15$ wt.%, die hoch viskose Masse wurde in einem Nylogewebe (R+G peel ply, anstatt Filterpapier als Membran) verpackt. Aufgrund der begrenzten Kraft der Presse, sind hier max. $P_{max} = 6$ MPa erreicht worden. Dieses führte in den Plattenmaterial zu CNT-Füllgraden von $\Phi \approx 15$ wt.% (C150P in RIMR 135/RIMH 137). Unabhängig von der Demonstration einer möglichen industriellen Nutzung hoch gefüllter RPNCs größerer Dimensionen (vgl. Eigenschaftsprofil E, σ) könnten so künftig eigene bruchmechanische Charakterisierungen erfolgen (CT-Proben; K_{IC}).

7.2.7 Zur Weiterarbeit: Neue CVD-Konzepte für etwaig verbesserte Synthesen von in-house MWCNTs und Aerographit

Es lag ein CVD-Prozess nach dem Konzept einer 'continuous floating-catalyst' CVD-Synthese vor (Einführung bei M-11 durch K. PREHN [169] in 2009). Diese Synthese wurde auf Längenwachstum CNT-Arrays optimiert. Die in-house MWCNTs besitzen eine hohe Graphitisierung (vgl. Raman-Spektroskopie, TGA, XRD). Als Nachteile der bestehenden CVD-Synthese sind folgend Punkte zu nennen: Hohe Prozesszeiten für CNTs mit $l > 1$ mm, hohe Adhäsion der CNTs zum Substrat und große CNT-Durchmesser. Der aktuelle Prozess lässt keine Nutzung der 'sheet-drawing'-Methode zu.

Das CNT-Wachstum in CVD-Prozessen kann nur zeitlich begrenzt aufrecht erhalten werden, da durch folgende Sachverhalte das Wachstum terminieren kann:

(i) Inaktivierung der Katalysatorpartikel (Einbau in CNTs, chemische u. geometrische Veränderung) und/oder (ii) unzureichende Versorgung der CNTs mit Kohlenstoff durch diffusionshemmende Wirkung der Gesamtpopulation und/oder (iii) gegenseitige mechanische Behinderung (axiale Kräfte). Wichtige Arbeiten zur Terminierung des CNT-Wachstums sind folgende Quellen: [180, 223, 224, 225, 226, 227, 228].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein CVD-Konzept entwickelt, das weiterhin auf dem Prinzip eines 'continuous floating-catalyst CVD' basiert, jedoch die Möglichkeit bietet Kohlenstoff in liquider und/oder gasförmiger Form einzuspeisen. Die bisherige Speisung mit liquiden Ferrocen/Toluol kann nachgebildet werden. Durch eine separate Zufuhr von Ethen kann versucht werden, nach initialer Phase mit Ferrocen/Toluol den Prozess über Ethen (bekannt für gute Strukturqualitäten bei SWCNTs) weiter zu führen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte das neue Konzept nicht mehr untersucht werden. Einzelne Vorversuche zeigen jedoch, dass bei Zugabe von Ethen ein Längenwachstum von $l > 1,8$ mm innerhalb $t = 5$ h erreicht werden kann. Eine kleine Steigerung gegenüber dem bisherigen Konzept. Der neue Reaktor stellt außerdem eine Ultraschalleinspritzung ('ultrasonic atomizer nozzle') für den liquiden Precursor zur Verfügung. Die Einführung war folgend motiviert: (i) ggf. positiver Einfluss auf die zeitliche/örtliche Homogenität der Kohlenstoffkonzentration im Prozess; (ii) ggf. Verringerung der Größe der sich in situ bildenden Eisenpartikel. Beide Punkte zielen darauf, die CNT-Welligkeiten und CNT-Durchmesser zu senken. Die Ultraschall-Einspritzung konnte bisher auch nur ansatzweise erprobt werden.

7.2.8 Zur Weiterarbeit: Piezoresistives Verhalten von CNT-PNCs

Fortsetzung der Diskussion des Abschn. 4.1.5:

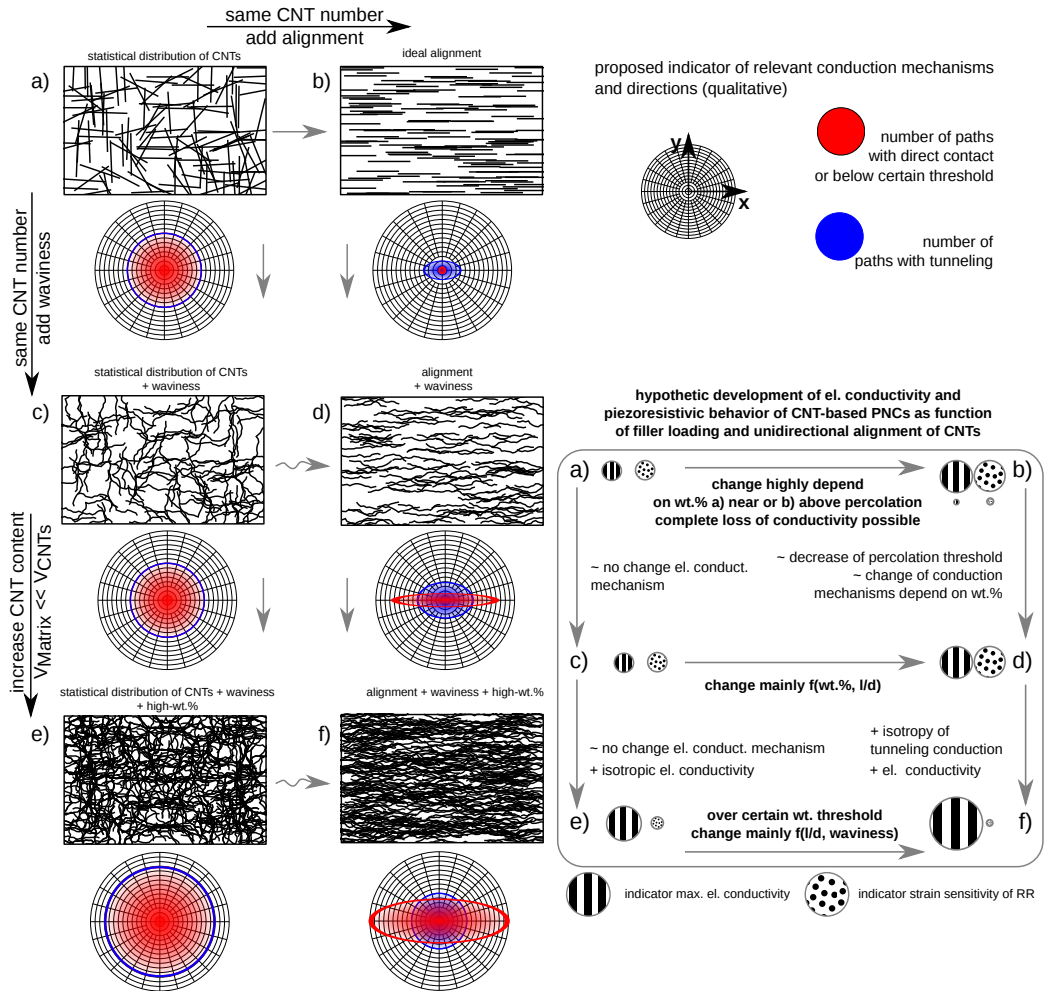


Abb. 7.10: Schematische Abbildung zum piezoresistiven Verhalten von CNT-basierten PNCs. Die Abbildung fasst Hypothesen zur Weiterarbeit für den fachlich Interessierten zusammen. Startend bei dispergierten CNT-PNCs mit Füllgraden nahe der Perkolationschwelle bis hin zu hoch gefüllten PNCs werden Hypothesen zu folgenden Aspekten gegeben: "direkter" Stromleitung versus Tunnelleitung, CNT-Orientierung, CNT-Welligkeit und CNT-Gewichtsanteile.

Niedriger Füllgrad (nahe Perkolationschwelle): Zwei Beispiele als Gedankenmodell: Es sei das Bild von CNTs gerade Stäbe, wahllos orientiert und Verteilt in einem Volumen gegeben. Der Füllgrad der CNTs sei gerade so hoch, dass eine erste elektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Wird die Orientierung dieser Stäbe, allein durch Drehung am Basis-Punkt und unter fixer Position erhöht, ist es einleuchtend die ersten durchgängigen Pfade unterbrochen werden. Eine Orientierung von CNTs somit die Anzahl von leitfähigen Pfaden verringern. Die Perkolationschwelle in wt.% würde steigen. In der Realität (z.B. bei Ausrichtung via E- oder B-Feld) finden die CNTs jedoch i.d.R. durch Anziehungskräfte im fluiden Polymer zusammen. Es bilden sich Stränge aufgereihter CNTs. Die Perkolationschwelle sinkt. Ein solches System besitzt wenige redundante aber hoch-effektive Wege für die elektr. Leitung.

Einfluss der CNT-Länge: Erweitert man diese Vorstellung um den Aspekt der CNT-Längen ist es offensichtlich, dass sich bei unidirektionaler Ausrichtung die Anzahl der Elektronen-Sprünge über eine axiale Messstrecke signifikant verringert, falls CNTs im Verhältnis zur Teststrecke sehr lang wären. Ein Extremfall wäre mit einer CNT, die die gesamte Messstrecke überbrückt, gegeben. Mit steigender CNT-Länge (bei $\sigma = \text{const.}$) sinkt in APNCs somit die Netzwerkredundanz; Tunnelleffekte kommen mehr zum Tragen. Dieser Aspekt wird häufig nicht adressiert; auch in der hier zitierten Arbeit [149].

Hoher Füllgrad: Das kritischste Problem ist, dass diese pauschale Annahme "Ausrichtung = hohe Sensitivität" sich in der Praxis für niedrig gefüllte CNT-PNCs zwar meist ergibt, jedoch dieses häufig pauschal auf Bereiche hoher Füllgrade übertragen wird. Tatsächlich können sich bei hoch gefüllten CNT-PNCs können sich die Verhältnisse grundlegend ändern:

1) Sobald die Inter-CNT-Abstände so weit reduziert werden, dass sie im Bereich der CNT-Durchmesser und CNT-Welligkeiten liegen eröffnet sich eine extreme Redundanz. Man verdeutliche die Anzahl von parallelen CNTs insbesondere bei Längen von $l > 1000 \mu\text{m}$.

2) Stellt man sich eng aneinander liegende, parallele CNTs vor, wird klar, dass eine mechanische Dehnung parallel zu den unidirektional gerichteten CNTs nur zu keiner oder nur geringen Veränderung der Anzahl der Inter-CNT-Kontakte führen kann. - Da die parallelen CNTs nur im nm-Bereich separiert sind, kann gar im Gegenteil die Anzahl der Inter-CNT-Kontakte lateral durch eine Querkontraktion zunehmen.

Abb. 7.10 soll hier - ohne weitere Belege und aktuell vorhandener Verifikation - auf offene Fragen zum piezoresistiven Verhalten von CNT-basierten CNTs hinweisen. Es werden mögliche(!) Tendenzen der Ausprägung des piezoresistiven Verhaltens und elektr. Leitfähigkeiten bei verschiedenen Bereichen von Füllgraden und CNT-Ausrichtungen skizziert. Die in 7.10 skizzierten Tendenzen können falsch sein; bisher sind sie aber in Einklang mit folgenden Arbeiten: (i) APNCs dieser Arbeit (2016) (gerichtet, mm-lange CNTs, 10-68 wt.%) [170], Dissertation C. VIETS (2014) (gerichtet; mm-lange CNTs, nahe Perkolationschwelle) [184], (iii) Veröffentlichung D. PARK (2013) (teilweise ausgerichtet, unbekannte CNTs, 5 wt.%) [149].

7.3 Anhang bezüglich Arbeiten mit Aerographit

7.3.1 Chronologie Aerographit 2010-2016

Die Chronologie der Entdeckung und Minestrone um das AG wurde in dieser PDF-Fassung zur Onlineveröffentlichung entfernt.

7.3.2 Experimentell: Aufteilung der CVD-Synthesen

Ergebnisse von ca. 120 CVD-Synthesen sind in diese Ausarbeitung eingeflossen. Zusätzlich sind Ergebnisse von ca. 40-60 CVD-Synthesen studentischer Arbeiten und/oder Gastwissenschaftler eingeflossen. 2010-2015 resultieren >15000 SEM-Aufnahmen. Die eigenen CVD-Synthesen sind chronologisch fortlaufend nummeriert mit Cx [x=0-120] und teilen sich folgend auf:

Die Aufteilung der Synthesen wurde in dieser PDF-Fassung zur Onlineveröffentlichung entfernt.

7.3.3 Aerographit: Prozessparameter für die Variante der HF-AGs

Die folgende Abbildung zeigt Beispiele von CVD-Synthesen zur Erzeugung der HF-AG Variante.

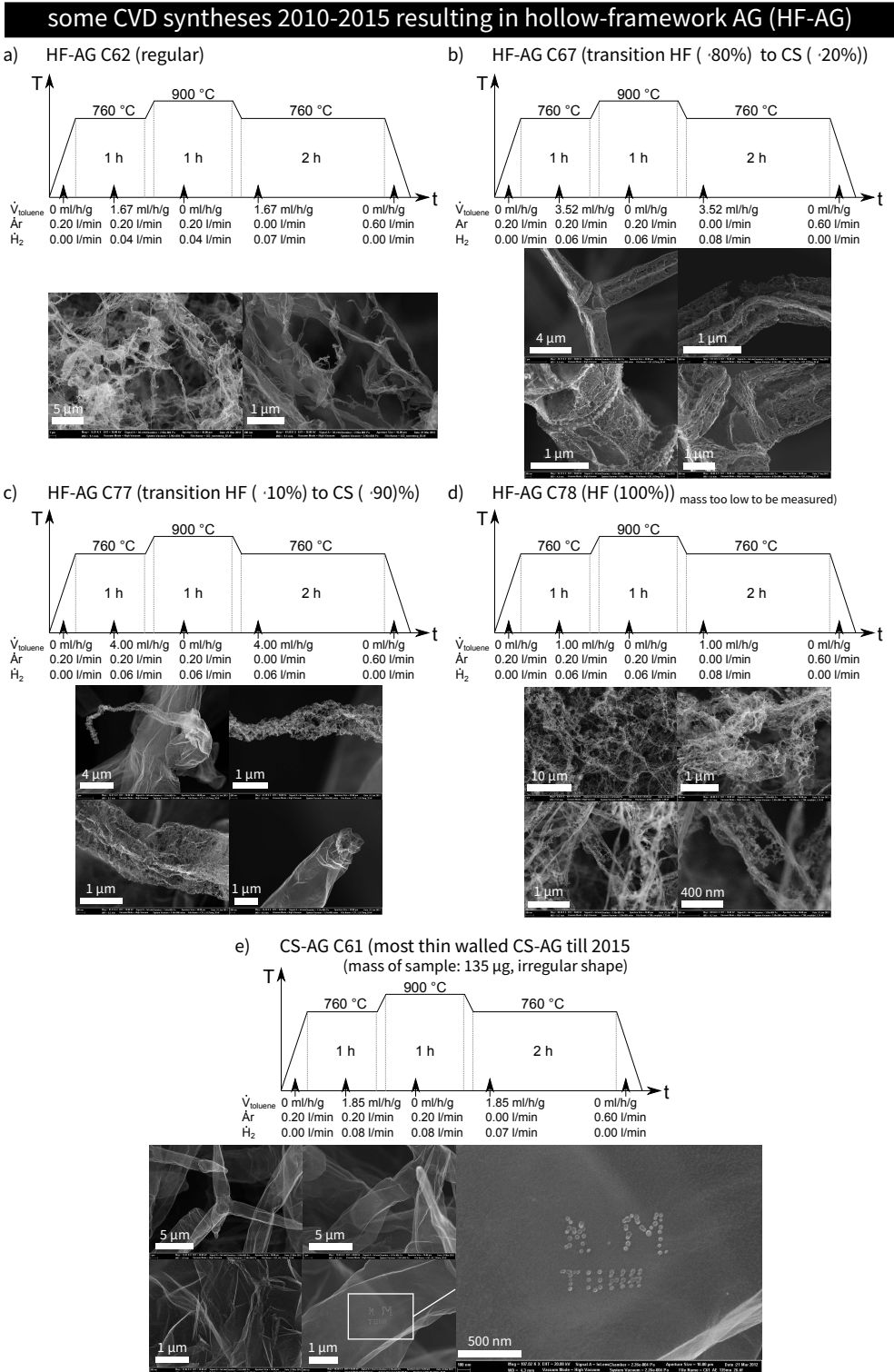


Abb. 7.11: Beispielhafte CVD-Syntheseprofile die zu HF-AGs führten (2010-2015). Zudem ist ein CS-AGs bisher geringster Dichte und Wandstärke gezeigt.

7.3.4 Aerographit: Prozessparameter für die Variante der CS-F-AGs

Die folgende Abbildung zeigt Beispiele von CVD-Synthesen zur Erzeugung der CS-F-AG Variante.

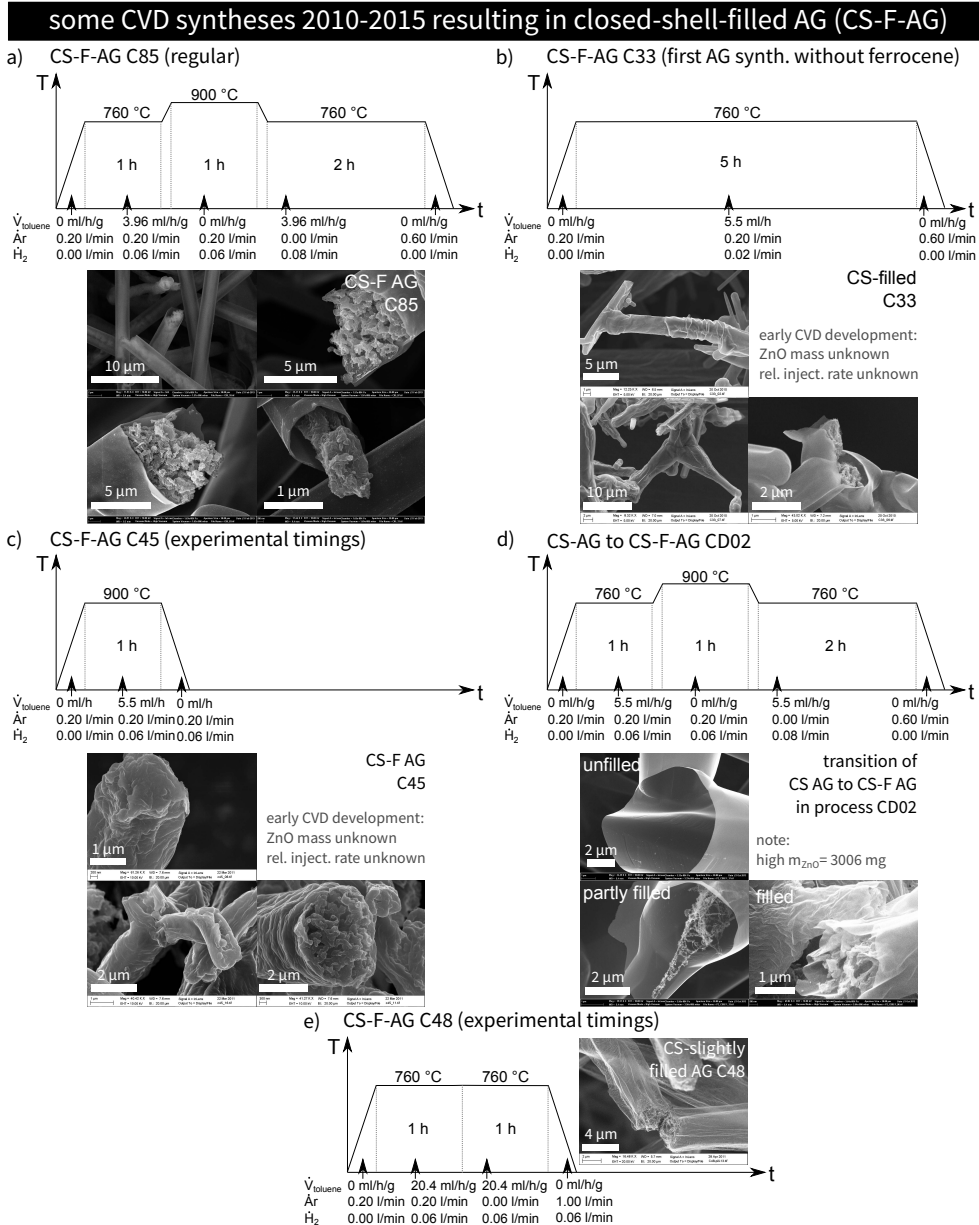


Abb. 7.12: Beispielhafte CVD-Synthesepprofile die zu CS-F-AGs führten (2010-2015).

7.3.5 Zum ZnO-Abbau an einzelnen, monokristallinen ZnO-Armen

Die Einzelnen Arme von tetrapodischen ZnOs sind Einkristalle. Die Abb. 7.13 zeigt bevorzugte Orte des ZnO-Abbaus an diesen.

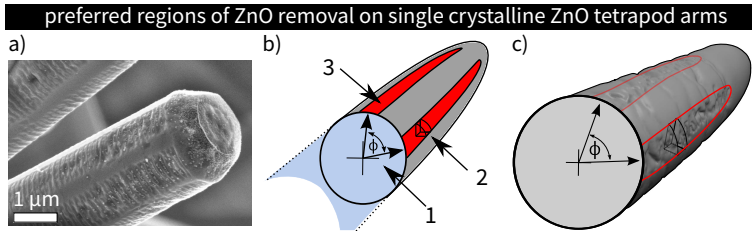


Abb. 7.13: Die Arme der ZnO-Tetrapoden sind monokristallin. Die Abbildung zeigt Orte des beginnenden ZnO-Abbaus an einzelnen Armen bei den CVD-Prozessen des AGs. a) SEM-Aufnahme. b-c) Schema.

7.3.6 Anhang: SEM-Indizien Mechanismus 'merging & knitting'

Die drei folgenden Abbildungen beziehen sich auf der Kritik im Abschn. 6.3.2. In Abb. 7.15 ist ein kontinuierlicher Übergang von HF-AG zu CS-AG von Spitze zu Basis eines Tetrapoden-Armes gezeigt. Abb. 7.14 zeigt die örtlich nahe Koexistenz von offenen - und geschlossenen Graphitstrukturen. Die Proben der Abb. 7.14 stammt aus dem "Übergangsbereich" HF-AG zu CS-AG; vgl. Parameter in Abb. 6.24. Die Abb. 7.16 sammelt weitere Beispiele für das sogenannte 'knitting & merging'; vgl. analog im Haupttext Abb. 6.10.

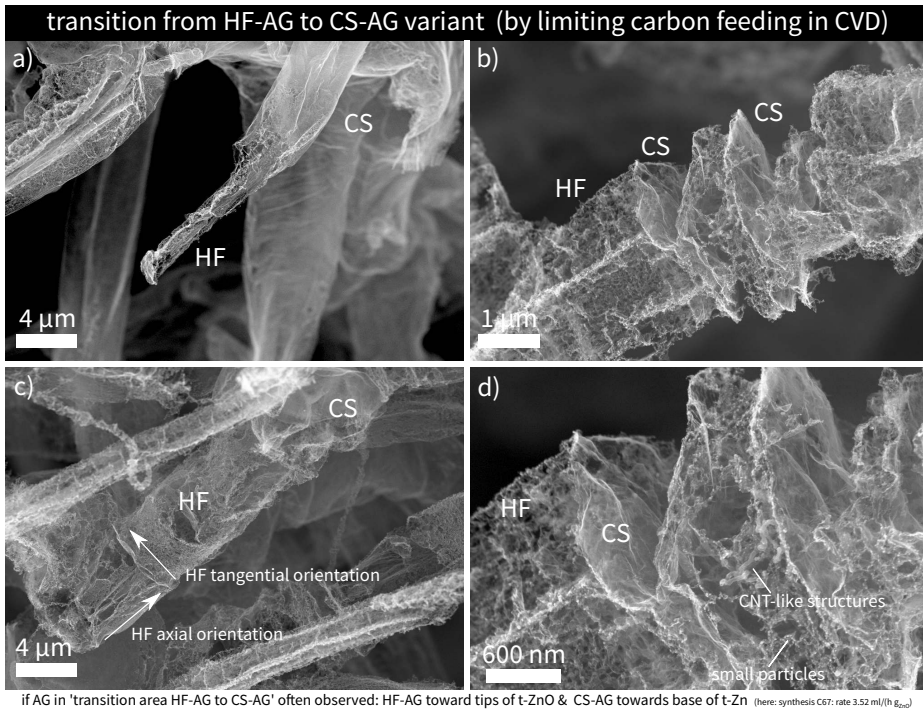


Abb. 7.14: SEM-Aufnahmen aus CVD-Prozessen des "Übergangsbereichs HF-AG zu CS-AG". Man beachte die hier teilweise geschlossenen Graphitschichten, die Orientierungen und Packungsdichten der C-Filamente.

example of continuous transition of open-wall to closed-wall structure (HF-AG to CS-AG)

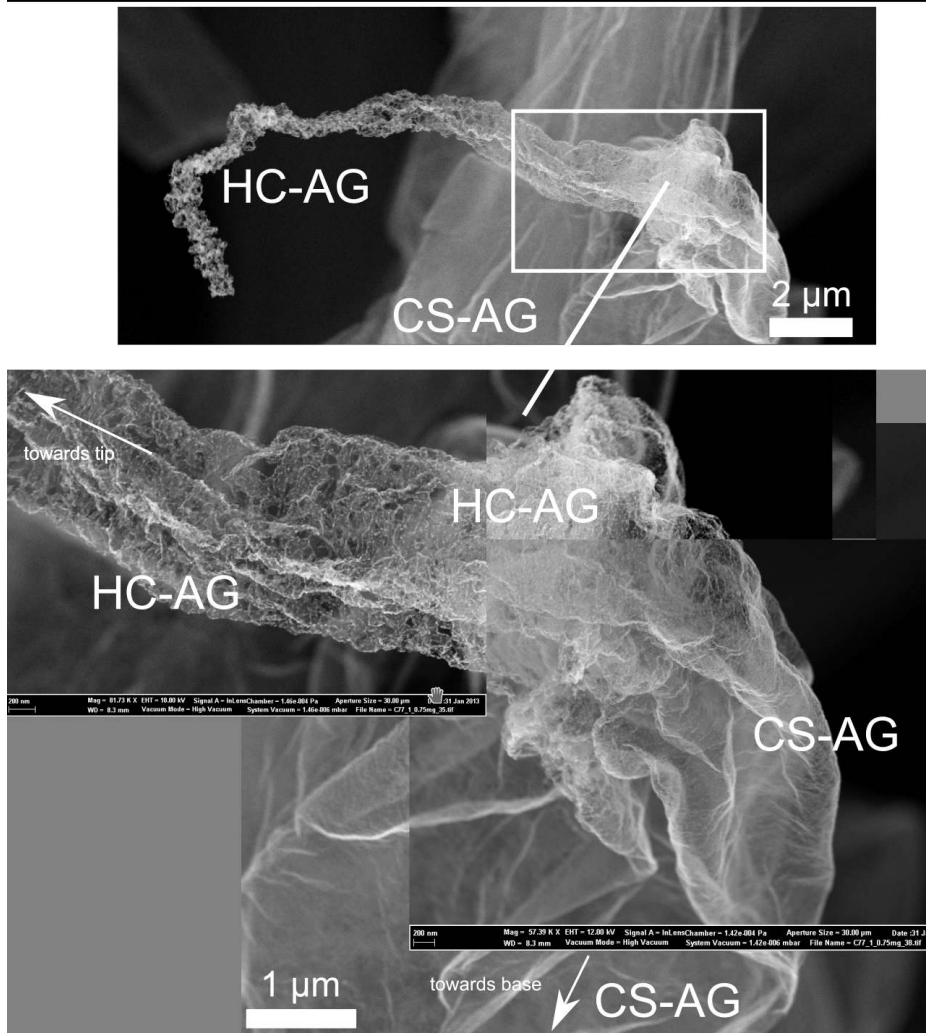


Abb. 7.15: SEM-Aufnahmen, die eine Tetrapoden-Spitze des AGs zeigen. Von der Spitze zur Basis geht eine offenwandige Struktur (HF-AG) kontinuierlich in eine geschlossene Wandstruktur (CS-AG) über.

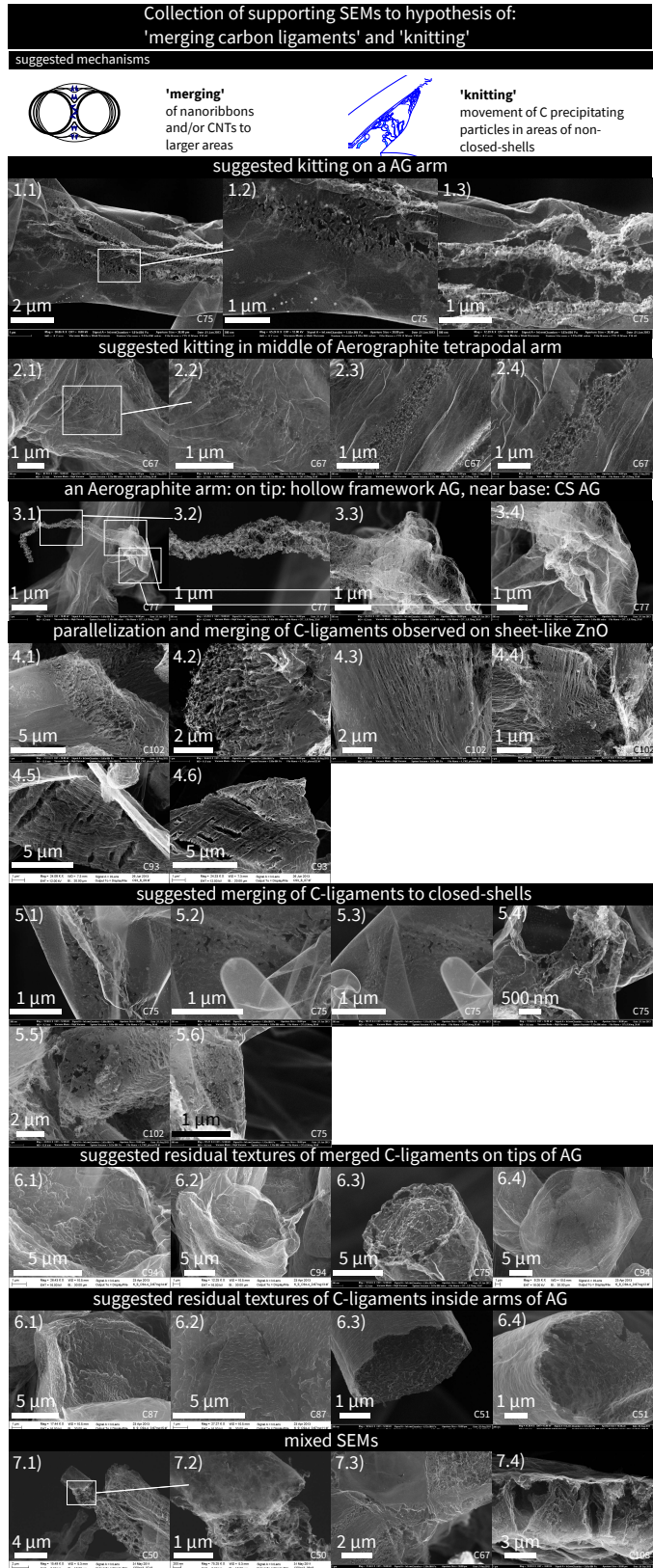


Abb. 7.16: Sammlung SEM-Aufnahmen als Indizien zum Mechanismus 'merging & knitting'.

7.3.7 Anhang: SEM-Indizien Mechanismus 'cutting particles & shell-strip-off'

Die folgende Abbildung zeigt zusätzliche Beispiele/Indizien zum vorgeschlagenen Mechanismus 'cutting particles & shell-strip-off'.

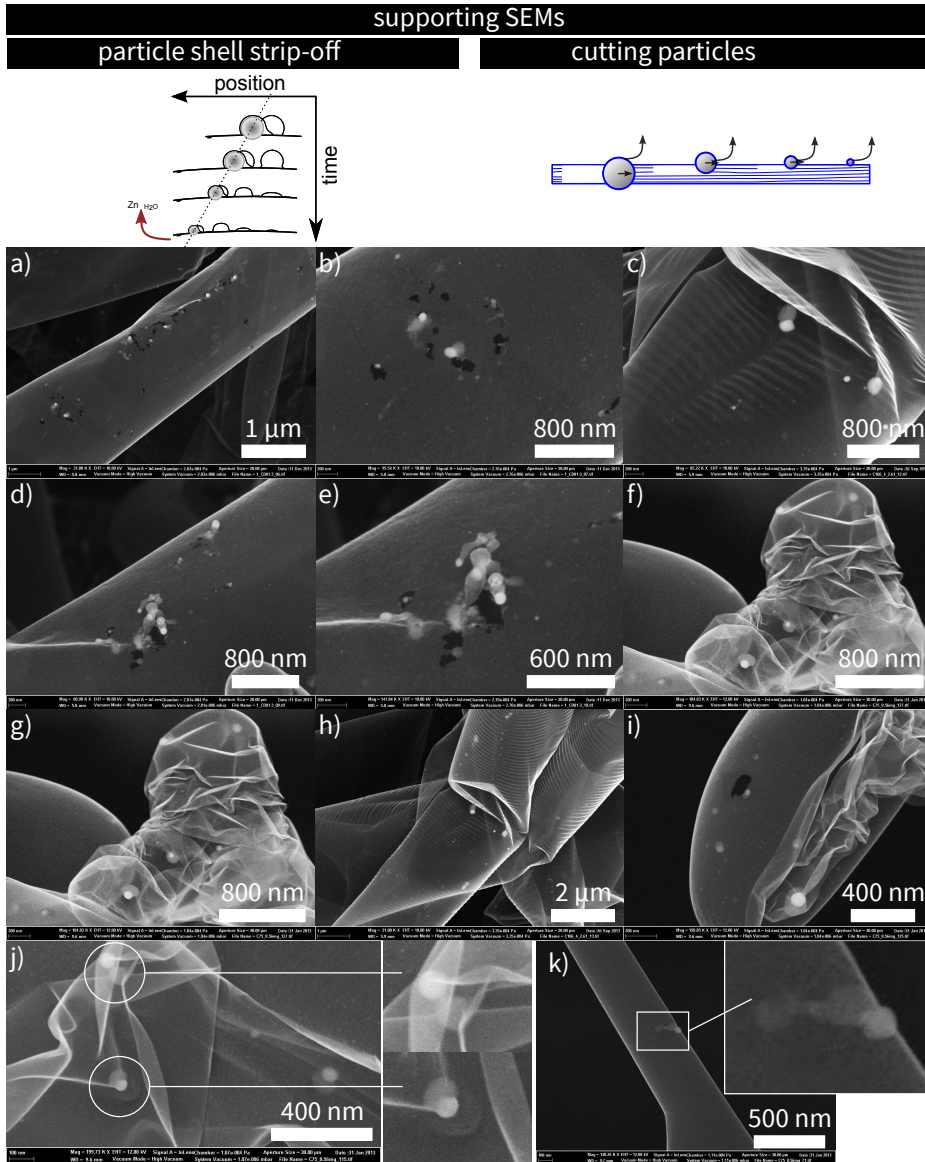


Abb. 7.17: Sammlung SEM-Aufnahmen als Indizien für Mechanismus 'cutting' und 'shell-strip-off'.

7.3.8 Anhang: SEM-Indizien für CNTs oder CNT-ähnliche Strukturen im AG

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen zusätzliche Beispiele/Indizien zu beobachteten CNT-artigen Strukturen in der AG-Synthese.

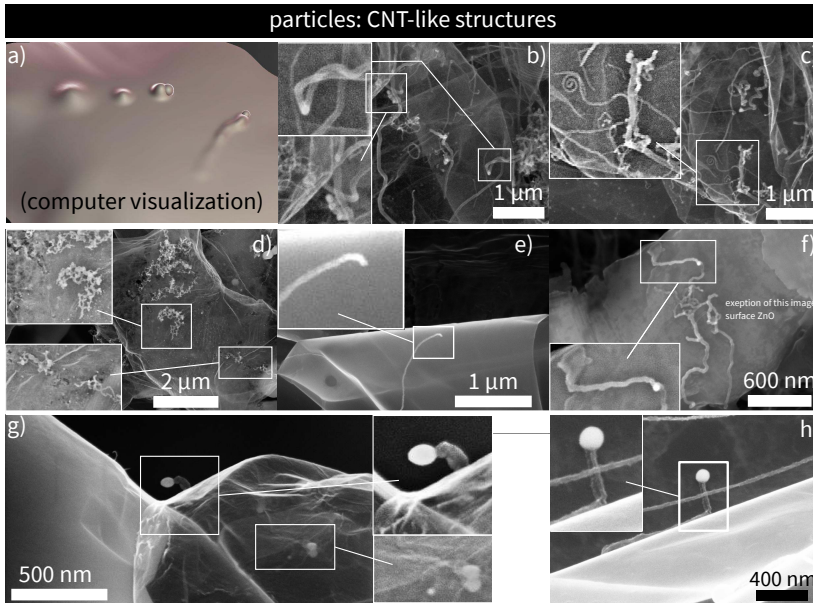


Abb. 7.18: Die hier gezeigten CNT-artigen Strukturen werden als Artefakte bei einigen wenigen AG-Synthesen eingestuft. Treten diese freistehenden CNT-artigen Strukturen auf, so scheinen sie bevorzugt an ehemaligen Kontaktpunkten von ZnO-Partikeln zu entstehen. Es wird ihnen, ähnlich wie dem Effekt der 'cutting particles & shell-strip-off' keine aktive Beteiligung am eigentlichen Entstehungsprozess von geschlossenen Graphithüllen zugeschrieben. Ursachen dieser eher seltenen Artefakte sind verbleiben bisher ungeklärt. Die CNT-artigen Strukturen könnten jedoch der Demonstration dienen, dass sich bewegende ZnO-Partikel (mit oder ohne Zn Phase) in der Lage sind, als Nukleationskeime für soliden Kohlenstoff zu dienen.

7.3.9 Anhang: Raman-Spektren zum 'thermal annealing' von AGs

Die folgende Abbildung zeigt Raman-Spektren der in dieser Arbeit behandelten Kohlenstoffnanopartikel im Vergleich.

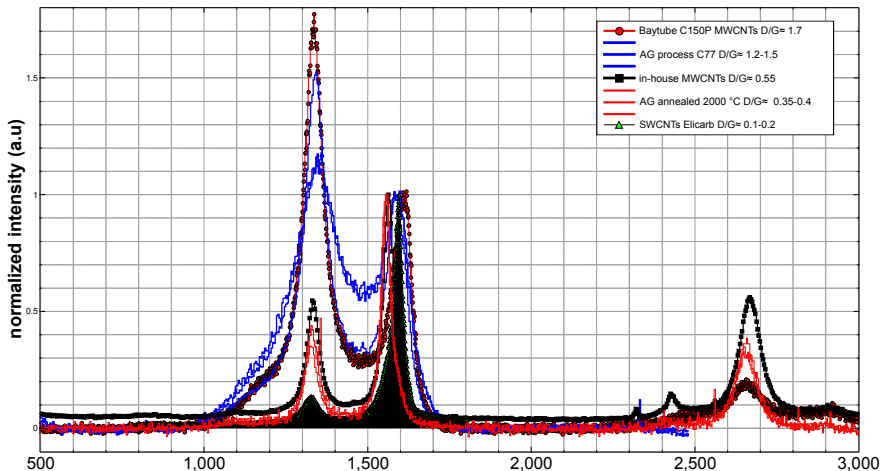


Abb. 7.19: Übersicht Raman Spektren ($\lambda=512$ nm) von mit stark differierenden I_D/I_G -Bandverhältnissen: Abnehmender Reihenfolge kommerzielle MWCNTs Baytube C150P, 3x Aerographit (Prozess C77) 'as produced', in-house MWCNTs, Aerographit (Prozess C77) bei 2000 °C post-annealed, kommerzielle SWCNTs Elicarb.

7.3.10 Anhang: Aspekt etwaiger Positionsabhängigkeit der AGs im CVD

In der experimentellen Praxis wurde eine Abhängigkeit der resultierenden AG-Massen von der Positionierung der ZnO-Template auf dem Substrat im Quarzglasrohr des CVD-Prozesses festgestellt. Aus diesem Anlass wird in Abb. 7.20 der bis-

herige Datenbestand ausgewertet. Grenzt man die Betrachtung auf CVDs mit Einwaagen $m_{ZnO} < 2.5$ g je Prozess ein, scheint keine inhomogene Verteilung der Massen der AGs vorzuliegen. Man vergleiche m_{AG}/m_{ZnO} für die Klassen "criteria 1" und "criteria 2": AGs liegen hier in einem Erwartungsbereich von $m_{AG}/m_{ZnO} \approx 0,7-0,8\%$.

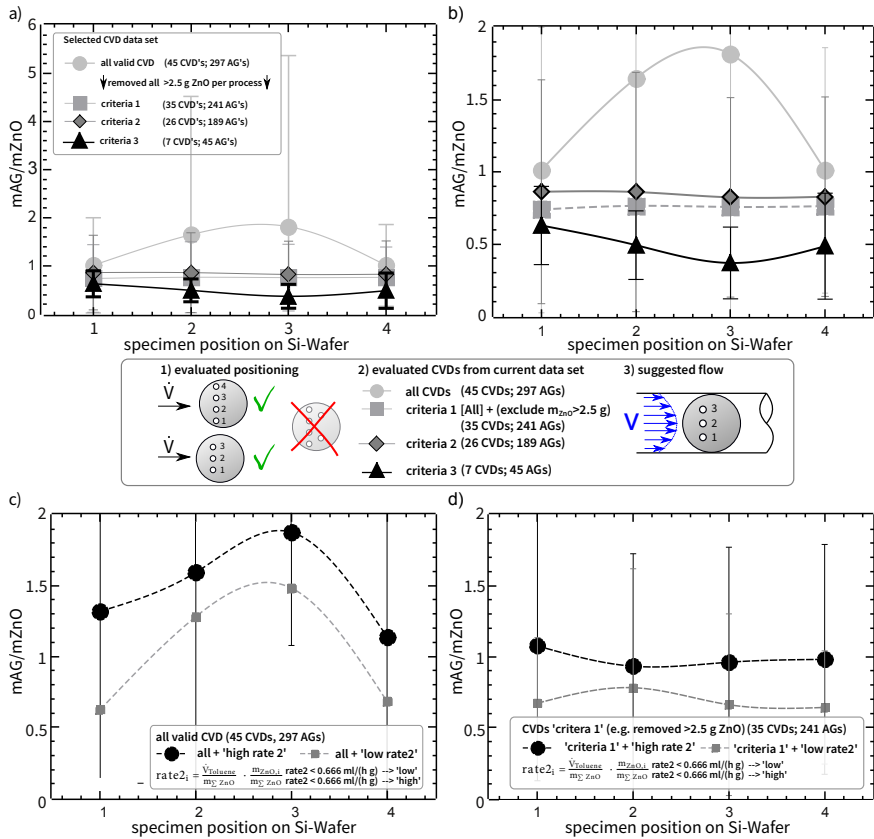


Abb. 7.20: Betrachtungen zur experimentellen Frage einer etwaigen Abhängigkeit der AG Massen gegenüber der Positionierung im CVD-Prozess. Die Grafik dient nur der internen Weiternutzung. Gegeben sind die Mittelwerte von m_{AG}/m_{ZnO} für die Positionen 1-4; vgl. Legende.

(Durch den geringen Datenbestand ist ein Kompromiss zwischen Anzahl Datenpunkte und Vergleichbarkeit der Prozessführungen zu finden. Auswertung basiert auf ca. 45 CVD-Prozessen in "1-reihiger" Bestückung. Graustufen der Kurven entsprechen den oben eingeführten "Verlässlichkeitsklassen". Man beachte, dass die CVD-Prozesse 2,3, oder 4 Proben (Großteil) enthalten können. In a-b) ist die Injektionsrate nicht betrachtet.)

a) Betrachtung 45 CVDs und 297 AGs: Scheinbar signifikante Zunahme von m_{AG}/m_{ZnO} vom Rand zur Mitte des Si-Wafers; mittig platzierte AGs können teils die doppelte Masse im Vergleich zu äußeren Proben besitzen; vgl. b). b) Diese Tendenz tritt nicht mehr auf, wenn nur CVD-Prozesse mit $m_{ZnO} < 2,5$ g ZnO/Prozess betrachtet werden (25 CVDs, 241 AGs, "criteria 1"). Für die Klasse "criteria 3" scheint sich die Tendenz umzukehren: Mittig platzierte AGs können niedrigere Massen aufweisen (beachte nur 7 CVDs; 45 AGs). c-d) Der Versuch, den Einfluss der Injektionsrate trotz geringer Anzahl und hohen Schwankungen zu betrachten: Hier erfolgt eine Teilung des Datenbestandes in zwei Intervalle: $rate 2_i < 0,666$ ml/(h g) und $rate 2_i > 0,666$ ml/(h g). c) Betrachtung aller 45 CVD-Prozesse. d) alle CVD-Prozesse mit Ausschluss von $m_{ZnO} < 2,5$ g ZnO/Prozess.

Es folgt: Wenn nur CVD-Prozesse mit $m_{ZnO} < 2,5$ g ZnO Einwaage betrachtet werden, lässt sich bisher Abhängigkeit der resultierenden Massen der AGs in Abhängigkeit ihrer Positionierung in dem CVD-Prozess feststellen. Die Statistik muss fortgesetzt werden.

Ein Lebenslauf nicht in dieser PDF-Version enthalten.